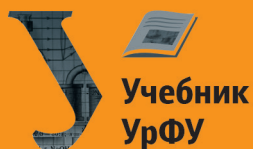


Е. И. Степановских, Т. В. Виноградова, Л. А. Брусницына

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ИОННЫХ СИСТЕМ

Учебник



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА



Е. И. Степановских, Т. В. Виноградова, Л. А. Брусницына

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ИОННЫХ СИСТЕМ

Учебник

Рекомендовано методическим советом УрФУ
в качестве учебника для студентов вуза,
обучающихся по программе бакалавриата
по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2020

УДК 544.2(075.8)
ББК 24.5я73-1
С794

Серия «Учебник УрФУ» основана в 2017 году

Редакционная коллегия серии:
кандидат технических наук *Е. В. Вострецова*,
кандидат химических наук *А. Б. Даринцева*,
И. Ю. Плотникова (ответственный секретарь серии)

Под общей редакцией *В. Ф. Маркова*

Рецензенты:
кафедра управления в кризисных ситуациях
Уральского института Государственной противопожарной службы МЧС России
(начальник кафедры кандидат технических наук, доцент,
полковник внутренней службы *А. О. Осипчук*);
М. Г. Зуев, доктор химических наук, главный научный сотрудник
Института химии твердого тела УрО РАН

Степановских, Е. И.

С794 Физическая химия ионных систем : учебник / Е. И. Степановских, Т. В. Виноградова, Л. А. Брусницына ; под общей редакцией В. Ф. Маркова ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2020. — 216 с. : ил. — (Учебник УрФУ). — Библиография: с. 213–215. — 100 экз. — ISBN 978-5-7996-2944-1. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-7996-2944-1

В учебнике в соответствии с рабочей программой дисциплины рассматриваются вопросы, касающиеся характеристик и закономерностей процессов, протекающих в ионных системах. Представленный теоретический материал может использоваться студентами при выполнении расчетных и практических работ, подготовке к контрольным мероприятиям.

Для студентов-бакалавров, изучающих дисциплину «Физико-химические основы сложных ионных систем».

УДК 544.2(075.8)
ББК 24.5я73-1

На обложке:
рисунок Е. И. Степановских

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	6
1. Взаимодействие между частицами ионных систем.....	8
1.1. Общие сведения об ионных системах.....	8
1.2. Взаимодействия между частицами, находящимися в растворе электролита.....	10
1.2.1. Взаимодействие между ионами.....	12
1.2.2. Взаимодействие между ионом и диполем растворителя.....	14
1.2.3. Взаимодействие между ионом и индуцированным диполем.....	15
1.2.4. Взаимодействие между диполями.....	17
1.2.5. Взаимодействие между диполем и индуцированным диполем.....	19
1.2.6. Водородная связь.....	19
1.2.7. Ассоциации в растворах электролитов.....	21
1.3. Ион-дипольное взаимодействие в растворах электролитов.....	23
1.3.1. Общие сведения.....	23
1.3.2. Термодинамические характеристики процесса сольватации.....	24
Упражнение для самоконтроля.....	30
2. Ионные равновесия	
в разбавленных растворах электролитов.....	31
2.1. Средняя ионная активность и коэффициент активности.....	31
2.2. Основные положения теории Дебая — Хюккеля.....	36
2.3. Расчет ионных равновесий.....	41
2.3.1. Особенности расчета ионных равновесий.....	43
2.3.2. Использование различных переменных для расчета ионного состава.....	45
2.3.3. Графические методы отображения ионных равновесий.....	53

2.3.4. Константы равновесия процессов в ионных системах.....	56
2.3.5. Особенность расчета гетерогенных ионных равновесий.....	58
2.4. Применение теории Дебая — Хюккеля для объяснения некоторых явлений, наблюдаемых в растворах слабых электролитов.....	60
Упражнения для самоконтроля.....	61
3. Перенос электричества в ионных системах.....	62
3.1. Общие понятия.....	62
3.2. Зависимость удельной и эквивалентной электропроводности электролитов от концентрации и подвижности ионов.....	65
3.3. Кондуктометрический метод анализа.....	70
3.4. Кондуктометрическое определение констант ионизации.....	84
3.5. Кондуктометрическое определение произведения растворимости.....	85
Упражнения для самоконтроля.....	86
4. Фазовые равновесия в ионных системах.....	87
4.1. Условия фазового равновесия ионных систем.....	87
4.2. Возникновение межфазного скачка потенциалов в ионных системах.....	89
4.3. Общие сведения об электрохимических цепях.....	99
4.4. Классификация электродов, используемых в гальванических элементах.....	102
4.4.1. Электроды, в которых протекает окислительно-восстановительная реакция и материал электрода участвует в ней.....	103
4.4.2. Электроды, в которых протекает окислительно-восстановительная реакция, но материал электрода не участвует в ней.....	108
4.4.3. Электроды, в которых протекает обменная реакция.....	111
4.5. Применение метода ЭДС.....	118
4.5.1. Экспериментальное определение средних ионных коэффициентов активности.....	118
4.5.2. Экспериментальное определение константы ионизации слабой кислоты.....	120
4.5.3. Экспериментальное определение величины рН растворов.....	122
4.5.4. Расчет константы равновесия по данным о стандартных электродных потенциалах.....	124
4.5.5. Определение произведения растворимости малорастворимой соли или оксида.....	125
4.5.6. Определение константы устойчивости комплексного иона.....	125
4.6. Графические методы описания окислительно-восстановительных равновесий.....	126
Упражнения для самоконтроля.....	134
5. Термодинамика ионных систем.....	135
5.1. Основные уравнения термодинамики.....	135

5.2. Термодинамические свойства ионов.....	136
Упражнения для самоконтроля.....	141
6. Кинетические закономерности реакций в ионных системах.....	142
6.1. Общие сведения.....	142
6.2. Электролитические эффекты.....	148
6.3. Особенности быстрых реакций с участием ионов.....	151
Упражнение для самоконтроля.....	155
7. Каталитические реакции с использованием ионов.....	156
7.1. Виды каталитических реакций кислотно-основного типа.....	157
7.1.1. Специфический кислотный катализ.....	157
7.1.2. Общий кислотный катализ.....	158
7.1.3. Специфический основной катализ.....	158
7.1.4. Общий основной катализ.....	159
7.2. Кинетика кислотно-основных каталитических реакций.....	160
Упражнения для самоконтроля.....	166
Ответы к упражнениям для самоконтроля.....	168
Библиографические ссылки.....	211
Список рекомендуемых ресурсов.....	213

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый вашему вниманию учебник создан для студентов, обучающихся по программе бакалавриата по дисциплине «Физико-химические основы сложных ионных систем». При работе над книгой авторы опирались на лекции, которые в течение ряда лет читали студентам химико-технологического института.

Теоретический материал учебника не только полностью охватывает содержание рабочей программы по данной дисциплине, но и дополняет ее новыми сведениями, которые из-за ограниченного объема учебного времени не вошли в рабочую программу. Речь идет о кинетических закономерностях процессов в ионных системах. Включение этого теоретического материала в данное издание будет способствовать углублению знаний студентов, всестороннему осмыслению процессов, протекающих в ионных системах.

Студенты могут использовать материал учебника при самостоятельной работе по программам дисциплин «Дополнительные главы физхимии», «Экспериментальные исследования физико-химических закономерностей», «Неравновесные явления в сложных химических процессах». Издание разработано для студентов, обучающихся по программе бакалавриата по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология».

Материал учебника может быть полезен при подготовке как к текущим контрольным мероприятиям, так и к промежуточному контролю.

Дисциплина «Физико-химические основы сложных ионных систем» является частью общего курса физической химии. Обычно при ее изучении основное внимание уделяется газовым системам, приближающимся по своим свойствам к идеальным. В этом учебнике речь пойдет об ионных системах.

Изложение материала имеет несколько особенностей. Во-первых, в данном учебнике жидкие ионные системы будут рассматриваться с опорой на курс физической химии. Конечно, возможен некоторый повтор материала, но без этого картина физико-химических основ сложных ионных систем будет неполной и непонятной.

Во-вторых, в связи с тем, что одновременно с этим курсом студенты изучают курс «Неравновесные явления в сложных химических процессах» и часть теоретического материала по электрохимии также входит в него, авторы учебника повторяющийся теоретический материал рассматривают очень кратко, ссылаясь на опубликованные электронные образовательные ресурсы и учебные пособия.

В-третьих, уже в самом теоретическом материале курса, посвященном ионным системам, очень тесно связаны между собой равновесные и неравновесные явления, и для объяснения каких-то закономерностей в одной главе иногда необходимо привлекать материал из других разделов курса. Поэтому от классической структуры изложения материала: термодинамика, химическое равновесие, фазовое равновесие, кинетика, электрохимия и т. д., как это было в курсе физической химии, в данном учебнике пришлось отказаться, иначе было бы слишком много повторов и особенности именно ионных систем, скорее всего, потерялись.

В издании будут рассмотрены следующие темы:

- взаимодействия между частицами в ионных системах;
- химическое равновесие в разбавленных растворах сильных электролитов;
- химическое равновесие на границе металл — раствор электролита;
- перенос тока в ионных системах;
- особенности кинетики ионных систем;
- особенности катализа с участием ионов.

Учебник состоит из семи глав, содержащих теоретический материал по дисциплине. В конце каждой главы даются упражнения для самоконтроля. Их цель — научить студентов анализировать какие-либо зависимости, обосновывать те или иные положения. Студенты должны уметь на основании изложенного в главе теоретического материала найти решение каких-либо конкретных ситуаций. По сути, и сами упражнения, и ответы к ним — это продолжение изложения теоретического материала.

1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ ИОННЫХ СИСТЕМ

1.1. Общие сведения об ионных системах

Ионные системы — это системы, в которых помимо нейтральных молекул находятся ионы или которые целиком состоят из ионов. Ионы — это заряженные частицы. Бывают одно- или многозарядные ионы. Это определяется количеством недостающих или избыточных электронов. Ионы могут образоваться от атомов или от группы химически связанных атомов. Главная отличительная черта ионов — избыток или недостаток электронов.

Ионные системы бывают кристаллическими, жидкими, газообразными, но в этом пособии будут рассмотрены только жидкие ионные системы.

Электролиты — это ионные растворы или ионные расплавы. В начале XIX в. Майкл Фарадей, наблюдая за изменениями вещества при прохождении электрического тока, впервые заметил явление диссоциации некоторых веществ в растворах на ионы под действием электрического поля. Фарадей придумал термин «электролит», что в переводе с греческого означает «разлагаемый электричеством». Получающиеся при таком разложении частицы Фарадей назвал ионами (в переводе — «скитальцы» или «странники»), наверное, потому, что под действием тока эти частицы двигаются к электродам. Долгое время считалось, что ионы образуются в растворе только под действием электрического тока, и после прекращения его действия ионы снова соединяются в молекулы. Но в 1867 г. Сванте Аррениус высказал предположение, что ионы существуют

в некоторых растворах и без электрического тока. Такое явление диссоциации электронейтральных молекул на ионы он назвал *электролитической диссоциацией*. Аррениус разделил все электролиты на сильные и слабые. Сильные электролиты при растворении диссоциируют нацело и существуют в растворе только в виде ионов. Слабые электролиты — это электролиты, которые диссоциируют неполностью. Получается, что в растворах слабых электролитов имеется и некоторое количество нейтральных молекул, и образовавшиеся ионы. Уравнения, используемые в термодинамике растворов электролитов, аналогичны уравнениям для растворов, не являющихся электролитами. Электролиты бывают ионофорные и ионогенные.

Ионофорные электролиты — это такие электролиты, которые в твердом виде до растворения уже составлены из ионов. Например, твердый хлорид калия представляет собой кристалл, построенный из ионов K^+ и Cl^- . Переход этих ионов в раствор происходит из-за их взаимодействия с диполями растворителя, т. е. из-за электростатического взаимодействия между ионами и диполями воды. При этом полярные молекулы воды располагаются около ионов соответствующим образом и, притягивая ионы к себе, ослабляют связь между ними. Выходит, что энергия, которая нужна для разделения ионов при растворении ионофорных веществ, получается за счет энергии сольватации.

Расчетным и экспериментальным путем установлено, что энергия кристаллической решетки близка по величине к энергии сольватации. Тут следует отметить, что энергия кристаллической решетки равна работе разрушения решетки, а энергия сольватации равна работе переноса моля исследуемых ионов из вакуума в данный растворитель.

Если раствор образуется из ионофорных электролитов (их еще называют истинными электролитами), то при растворении эти ионы просто перестают быть прочно связанными друг с другом, как это было в кристаллической решетке, и разъединяются. Это электролитическая диссоциация.

Второй тип электролитов — ионогенные электролиты. Это электролиты, которые вне раствора представляют собой недиссоциированные молекулы. Если раствор образуется из веществ типа HCl , CH_3COOH , то в воде эти вещества гидратируются, причем они реагируют с водой как с основанием (по протолитической теории Бренстеда — Лоури), сопряженным с кислотой ионом гидроксония H_3O^+ .

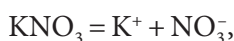
Известно, что при растворении в воде газообразного хлористого водорода получается раствор сильного электролита — соляной кислоты. Однако и здесь дело сводится не к диссоциации молекул HCl , а к их химическому взаимодействию с молекулами воды: $HCl + H_2O = H_3O^+ + Cl^-$. При этом взаимодействии протон переходит от молекулы хлористого водорода к молекуле воды, образуя при этом катион гидроксония и анион хлора. Образовавшиеся ионы начинают

взаимодействовать с молекулами воды. Для того чтобы разорвать химическую связь Н–Сl, необходима энергия. Величина энергии химической связи составляет 430 кДж/моль. И примерно такая же величина энергии получается в сумме от связи протона с молекулой воды в ионе гидроксония и энергии, выделяемой при процессе сольватации ионов гидроксония и хлора.

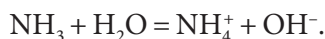
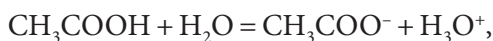
Вообще говоря, реакцию диссоциации электролита в водной среде, которую обычно представляют в упрощенной форме: $KA \rightarrow K^{z+} + A^{z-}$, нужно записывать таким образом: $KA + (n + n')H_2O \rightarrow K^{z+}, nH_2O + A^{z-}, n'H_2O$, поскольку ионы в растворах электролитов гидратированы молекулами воды (или в неводной среде сольватированы). Как считал И. А. Каблуков, за счет сольватации ионов растворы электролитов устойчивы и ионы не соединяются снова в молекулы электролита.

Процесс образования ионов возможен в ходе следующих реакций:

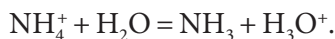
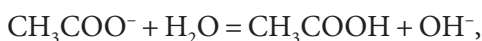
1. Диссоциация молекул растворенных веществ, которые вне раствора представляют собой вещества с ионным типом связи:



2. Взаимодействие молекул растворенного вещества с молекулами растворителя. Эти процессы характерны для растворов слабых кислот и оснований (для веществ с ковалентной полярной связью):



3. Реакция между имеющимися ионами и молекулами растворителя:



Процесс образования ионов по реакциям 2 и 3 включает передачу протонов от одной частицы к другой. Такие реакции называются протолитическими.

1.2. Взаимодействия между частицами, находящимися в растворе электролита

Можно утверждать, что только в идеальных газах при невысоких давлениях и средних температурах взаимодействие между молекулами газа отсутствует. Молекулы находятся далеко друг от друга. Во всех остальных возможных случаях нужно учитывать силы взаимодействия между различными частицами, находящимися в системе.

Так, при увеличении давления частицы сближаются и между ними начинают действовать силы притяжения (вандерваальсовы силы). Для этого молекулам нужно подойти на расстоянии 10^{-8} см. Но между молекулами имеются и силы отталкивания, именно поэтому конденсированные фазы (жидкости и твердые тела) имеют определенную плотность массы. Если бы сил отталкивания не было, плотность массы росла бы до бесконечности, так как молекулы сливались бы в одно целое. Очевидно, что и в жидкости и в кристаллах получается некое равновесие сил: силы притяжения между молекулами равны силам отталкивания.

Как оценить энергию межмолекулярного взаимодействия? Существует такой подход. Раз при превращении жидкости в пар нужна энергия (энтальпия испарения), которая расходуется на преодоление сил притяжения между молекулами в жидкости, то мерой энергии межмолекулярного взаимодействия может служить энтальпия испарения жидкости $\Delta h^{\text{о, исп}}$. Можно уточнить это количество, учтя величину энергии, затраченной на работу расширения 1 моля газа при атмосферном давлении. Эта работа, как известно, находится по формуле

$$W_{\text{расш}} = \int_{v^{\text{ж}}}^{v^{\text{г}}} p dv = p(v^{\text{г}} - v^{\text{ж}}).$$

В формуле в скобках стоят несоразмерные величины: мольный объем газа будет значительно больше, чем мольный объем жидкости, поэтому формула преобразуется к виду

$$W_{\text{расш}} = pv^{\text{г}}.$$

Учитывая, что можно приближенно оценить величину $pv^{\text{г}}$ по уравнению Клапейрона — Менделеева, получим

$$W_{\text{расш}} = RT.$$

Теперь меру межмолекулярного взаимодействия можно определить по уточненной формуле. Она равна $\Delta h^{\text{о, исп}} - RT$. Если рассмотреть эту разность для различных по природе веществ, то получим данные, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Значение разности $\Delta h^{\text{о, исп}} - RT$ для разных веществ при 298 К

Вещество	Ar	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₅ H ₁₂	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH
$\Delta h^{\text{о, исп}} - RT$, кДж/моль	6,88	7,27	13,09	23,22	37,56	35,66

Анализируя данные табл. 1, можно отметить, что энергия межмолекулярного взаимодействия зависит от природы вещества. Обращает на себя внимание тот факт, что у так называемых ассоциированных жидкостей: воды, спиртов и т. д., эти величины довольно большие.

Известно уравнение Ми, которое учитывает, что между частицами могут быть и силы притяжения и силы отталкивания. Это уравнение записано для полной энергии взаимодействия и выглядит следующим образом:

$$W = W_{\text{прит}} + W_{\text{отт}} = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n},$$

где $W_{\text{прит}}$, $W_{\text{отт}}$ — энергии притягательного и отталкивательного взаимодействий; A и B — константы, зависящие от вида взаимодействия; m и n — параметры; причем $m = 1 \dots 6$; $n \neq m$, обычно $n > m$.

Существуют разные типы взаимодействия между частицами, находящимися в растворе электролита. Кратко рассмотрим некоторые из них.

1.2.1. Взаимодействие между ионами

Естественно, если в растворе электролита или при образовании ионного кристалла имеются ионы с зарядами z_+ и z_- , то между ними будет взаимодействие, величина которого может быть рассчитана. Согласно закону Кулона сила, действующая между двумя точечными зарядами z_A и z_B , расположенными на расстоянии r друг от друга, равна:

$$F = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2},$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

Если расстояние между центрами ядер уменьшить на величину dr , то при этом будет совершена элементарная работа по сближению зарядов:

$$dW = -Fdr = -\frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr.$$

Именно работе переноса иона из бесконечности на какое-то заданное расстояние и равна энергия взаимодействия между ионами, т. е.

$$W = \int_{r=\infty}^r -\frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Если заряды одноименные, то эта энергия взаимодействия положительна. Если заряды разноименные, то она отрицательна и ионы будут притягиваться:

$$W_{\text{прит}} = -\frac{|z_+| \cdot |z_-| e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Если постоянные величины обозначить A , то получим

$$W_{\text{прит}} = -\frac{A}{r}.$$

На некотором расстоянии обязательно нужно учитывать силы отталкивания, которые создают энергию:

$$W_{\text{отт}} = \frac{B}{r^n}.$$

Полная энергия молекулы будет соответствовать уравнению Ми и равна:

$$W = W_{\text{прит}} + W_{\text{отт}} = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}.$$

В этом уравнении имеются две неизвестные величины B и n . Чтобы их найти, нужно учесть, что в состоянии системы имеется равновесная точка, когда при расстоянии, равном равновесному межъядерному расстоянию, в молекуле r_e имеется минимум потенциальной энергии, т. е. частная производная

$$\left(\frac{\partial W}{\partial r}\right)_{r=r_e} = 0.$$

Выразим, чему равна эта производная:

$$\left(\frac{\partial W}{\partial r}\right)_{r=r_e} = \frac{A}{r^2} - \frac{nB}{r^{n+1}} = 0.$$

Это наблюдается при $r = r_e$, значит,

$$B = \frac{Ar_e^{n+1}}{r_e^2 n}.$$

Если теперь подставить выражение для постоянной B в уравнение для расчета полной энергии взаимодействия и преобразовать полученное уравнение, то мы придем к уравнению, которое называется уравнением Борна.

$$W = -\frac{|z_+| \cdot |z_-| e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

Уравнение Борна в том виде, который мы получили, характеризует энергию взаимодействия между двумя точечными зарядами в молекуле. Если мы хотим найти энергию одного моля молекул, то уравнение будет иметь вид:

$$W = - \frac{|z_+| \cdot |z_-| e^2 N_A}{4\pi\epsilon_0 r_e} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

Известно, что энергия взаимодействия между ионами может составлять величину от 400 до 800 кДж/моль.

1.2.2. Взаимодействие между ионом и диполем растворителя

Это взаимодействие наблюдается в таких растворах, в которых растворителем является полярная жидкость, т. е. жидкость, состоящая из полярных молекул. Примером полярных растворителей может служить вода.

В полярных молекулах даже в отсутствие внешнего электрического поля происходит несовпадение центров тяжести положительных и отрицательных электрических зарядов. Такие молекулы обладают постоянным электрическим дипольным моментом. Диполь — это система двух разноименных одинаковых зарядов (ze и $-ze$), находящихся на расстоянии l друг от друга. Дипольный момент равен произведению заряда на длину диполя:

$$\mu = (ze)l.$$

Если дипольный момент равен нулю, то молекула называется неполярной. Если молекулу поместить в электрическое поле, то электронное распределение в молекуле изменяется и возникает наведенный (индуцированный) дипольный момент. При несильном внешнем поле этот индуцированный дипольный момент $\mu_{\text{инд}}$ будет пропорционален напряженности электрического поля, т. е.

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha\epsilon_0 E,$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; α — поляризуемость молекулы; E — напряженность электрического поля.

В молекуле диполя имеется два полюса: положительный и отрицательный. Представим схематично строение диполя (рис. 1.1).

На рис. 1.1 обозначено расстояние между полюсами диполя l . Конечно, все частицы участвуют в тепловом движении, но если расстояние между ионом, например, с положительным зарядом $+ze$, и диполем небольшое, то энергия взаимодействия между ионом и диполем будет превосходить энергию теплового движения. Тогда заряды будут располагаться на одной линии, как это показано на рис. 1.2.

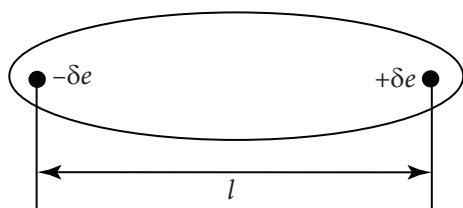


Рис. 1.1. Схематическое изображение диполя

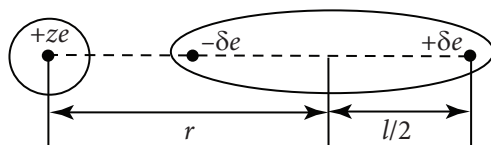


Рис. 1.2. Взаимодействие иона и диполя

Из чего будет складываться полная энергия взаимодействия в такой системе? У разноименно заряженных частиц это будет потенциальная энергия притягательного взаимодействия, у одноименно заряженных частиц — потенциальная энергия отталкивательного взаимодействия. Первый вид будет действовать на расстоянии $r - \frac{l}{2}$, второй вид — на расстоянии $r + \frac{l}{2}$, где r — это расстояние между центрами диполя и иона.

Уравнение для расчета полной энергии взаимодействия имеет вид:

$$W = -\frac{(ze)(\delta e)}{4\pi\epsilon_0(r - l/2)} + \frac{(ze)(\delta e)}{4\pi\epsilon_0(r + l/2)} = -\frac{(ze)\mu}{4\pi\epsilon_0(r^2 - l^2/4)},$$

где μ — дипольный момент молекулы, равный

$$\mu = (\delta e)l.$$

Это уравнение можно упростить, если рассмотреть случай, когда длина диполя будет много меньше, чем расстояние между центрами иона и диполя, т. е. когда $l \ll r$.

$$W = -\frac{(ze)\mu}{4\pi\epsilon_0 r^2}.$$

Считается, что это взаимодействие относится к сильным взаимодействиям.

1.2.3. Взаимодействие между ионом и индуцированным диполем

В некоторых случаях в растворах возможно взаимодействие между ионом и молекулой растворителя, на которую этот ион оказывает влияние, образуя в ней (неполярной, по сути) наведенный или индуцированный дипольный момент. Этот дипольный момент возникает в неполярной молекуле под дей-

ствием электрического поля, создаваемого ионом. Как было упомянуто ранее, индуцированный дипольный момент равен:

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha \varepsilon_0 E.$$

Бывает так, что молекула растворителя относится к полярным молекулам, т. е. у нее есть постоянный дипольный момент, но при взаимодействии иона возникает еще дополнительный индуцированный дипольный момент. Из каких составляющих будет складываться энергия взаимодействия между ионом и молекулой растворителя в этом случае?

Очевидно, тут нужно учесть энергию взаимодействия иона с зарядом $z+$ и индуцированного диполя W_1 , а кроме того, нужно учесть работу образования этого диполя W_2 .

$$W = W_1 + W_2.$$

Энергия взаимодействия иона с диполем рассчитывается по формуле, рассмотренной в предыдущем случае, только вместо постоянного дипольного момента учитывается наведенный дипольный момент:

$$W_1 = -\frac{(ze)\mu_{\text{инд}}}{4\pi\varepsilon_0 r^2}.$$

А работа по образованию наведенного диполя равна:

$$W_2 = \int_0^l f dl = \int_0^l (\delta e) E dl,$$

где f — сила, связанная с перемещением заряда от нуля на расстояние, равное длине образовавшегося диполя, т. е. l .

Эта сила равна:

$$f = (\delta e) E,$$

где E — напряженность электрического поля.

Для поля, создаваемого ионом, она рассчитывается по формуле

$$E = \frac{(ze)(+1)}{4\pi\varepsilon_0 r^2}.$$

Работу по образованию наведенного диполя можно вычислить таким образом:

$$W_2 = \int_0^l \frac{(\delta e)\mu_{\text{инд}}}{\varepsilon_0 \alpha} dl = \frac{(\delta e)^2}{\varepsilon_0 \alpha} \int_0^l l dl = \frac{(\delta e)^2 l^2}{2\varepsilon_0 \alpha}.$$

Для того чтобы получить общее лаконичное выражение для расчета взаимодействия между ионом и наведенным дипольным моментом, преобразуем снова полученное после интегрирования выражение, учтя связь между длиной диполя и наведенным дипольным моментом и величиной напряженности электрического поля, создаваемого этим ионом.

$$W_2 = \frac{\alpha(ze)^2}{2(4\pi)^2 \epsilon_0 r^4}.$$

Теперь можно получить полную энергию взаимодействия между ионом и наведенным им индуцированным диполем:

$$W = W_1 + W_2 = -\frac{\alpha(ze)^2}{2(4\pi)^2 \epsilon_0 r^4}.$$

Из полученного уравнения видно, что энергия взаимодействия такого типа зависит от поляризуемости молекулы. Если величина поляризуемости молекулы велика, то энергия взаимодействия между ионом и наведенным диполем будет тоже большой, соизмеримой с энергией взаимодействия между ионом и диполем полярной молекулы.

1.2.4. Взаимодействие между диполями

Нельзя не учитывать и тот факт, что в жидкостях, образованных полярными молекулами, имеется еще и такой вид взаимодействия, как взаимодействие диполей. Этот вид взаимодействия также называют ориентационным взаимодействием.

Рассмотрим взаимодействие двух молекул с большим дипольным моментом, причем величины дипольных моментов пусть будут одинаковыми. В этом случае энергия теплового движения молекул будет гораздо меньше, чем энергия ориентационного взаимодействия. Когда эти молекулы сближаются, они ориентируются по принципу минимальной энергии. Очевидно, этой ориентации соответствует расположение диполей по одной прямой (рис. 1.3).

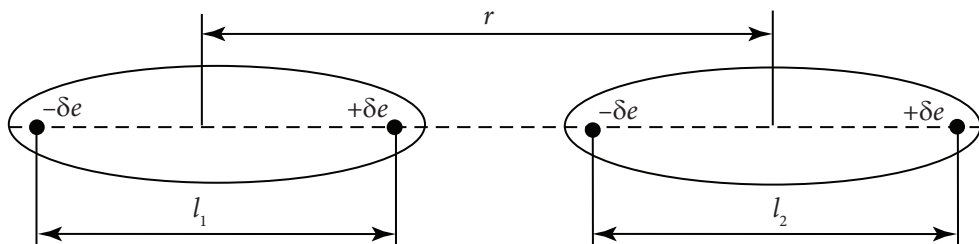


Рис. 1.3. Схема расположения диполей

Учтем все виды взаимодействий: это притягательные силы между разноименными зарядами и отталкивательные силы между одноименными зарядами. Эти взаимодействия можно оценить по закону Кулона:

$$W = \frac{2(\delta e)^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{(\delta e)^2}{4\pi\epsilon_0 (r+l)} - \frac{(\delta e)^2}{4\pi\epsilon_0 (r-l)}.$$

Преобразование этой формулы приводит к уравнению вида

$$W = -\frac{2\mu^2}{4\pi\epsilon_0 r(r^2 - l^2)}.$$

Проанализировав полученное выражение, можно заметить, что если расстояние между центрами диполей существенно больше, чем длина диполя, то последнее уравнение можно упростить:

$$W = -\frac{2\mu^2}{4\pi\epsilon_0 r^3}.$$

Кстати, если во взаимодействии участвуют диполи с разными дипольными моментами, то нужно рассчитывать это взаимодействие по формуле

$$W = -\frac{2\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3}.$$

Расчетные формулы усложняются, если диполи взаимодействуют друг с другом, располагаясь не по прямой линии, а под определенными углами θ_1 и θ_2 относительно выбранной оси. Тогда энергия ориентационного взаимодействия может быть рассчитана по уравнению

$$W = -\frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} (2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2).$$

Например, гидратированный ион Ca^{2+} имеет форму октаэдра, в котором молекулы воды (диполи воды) располагаются под углами 45° .

Выведенные уравнения соответствуют случаю, когда ориентация молекул не нарушается за счет теплового движения соседних молекул. Однако в жидкостях роль теплового движения молекул велика и его нужно учитывать. Производят усреднение энергии взаимодействия по всем возможным ориентациям молекул. Эту математическую операцию проводят, используя представления о слабом поле и методы статистической физики, и в результате получают выражение

$$W = -\frac{2\mu_1\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^6}.$$

Из этого уравнения следует, что при возрастании температуры увеличивается и тепловое движение молекул, а ориентационное взаимодействие диполей между собой уменьшается.

1.2.5. Взаимодействие между диполем и индуцированным диполем

Если в растворе имеются молекулы с постоянным дипольным моментом и молекулы неполярные, т. е. без дипольного момента, то очевидно, что подобно иону полярная молекула будет наводить на неполярную молекулу индуцированный дипольный момент. Это взаимодействие называется индукционным, и величина энергии индукционного взаимодействия определяется по формуле

$$W = -\frac{2\mu_1^2\alpha_2}{(4\pi)^2\epsilon_0 r^6},$$

где μ_1 — постоянный дипольный момент полярной молекулы; α_2 — поляризуемость неполярной молекулы; r — расстояние между центрами молекул.

Из последней формулы видно, что энергия индукционного взаимодействия, так же как и энергия ориентационного взаимодействия, убывает пропорционально шестой степени расстояния, но в отличие от ориентационного взаимодействия индукционное взаимодействие не зависит от температуры. Энергия индукционного взаимодействия увеличивается с ростом поляризуемости неполярной молекулы. Такой тип взаимодействия наблюдается в растворах полярных и неполярных жидкостей.

1.2.6. Водородная связь

Рассматриваемые нами системы будут касаться водных растворов электролитов, потому имеет смысл остановиться на свойствах воды. Установлено, что в воде, спиртах, карбоновых кислотах силы межмолекулярного взаимодействия сильнее, чем, например, взаимодействие в ряду углеводородов ряда метана. Обнаружено, что в воде и спиртах молекулы могут объединяться в димеры, тримеры и более сложные ассоциаты. Эти жидкости так и называют ассоциированные жидкости. Получается, что кроме вандерваальсовых сил между молекулами существует еще один тип взаимодействий. Это специфическое взаимодействие называется водородной связью. Водородная связь осуществляется между атомом водорода, входящим в состав молекулы, и любым другим атомом, являющимся донором электронов. Водородные связи бывают разных типов. Один из них — это межмолекулярная связь в воде. Неподделанные пары

электронов у атома кислорода могут взаимодействовать с протоном с образование водородной связи (рис. 1.4).

Иногда водородная связь способствует образованию димеров (рис. 1.5).

Бывает также внутримолекулярная водородная связь, которая ослабляет внешнее взаимодействие. Известно также, что водородная связь в некоторых ионах имеет очень большую величину, так, в ионе $(\text{FHF})^-$ энергия водородной связи составляет 170–250 кДж/моль.

Хорошо известно, что молекулы воды способны к образованию пространственной сетки водородных связей; считается, что жидкая вода имеет квазикристаллическую тетраэдрическую структуру. Сложность структуры воды связана именно с наличием водородных связей. Существует несколько моделей, описывающих структуру

воды. Так, например, считается, что из-за водородной связи в воде существуют ассоциаты H_2O , $(\text{H}_2\text{O})_2$, ..., $(\text{H}_2\text{O})_5$, ..., $(\text{H}_2\text{O})_8$. Из другой модели следует, что структура воды подобна структуре льда, которая частично размывается тепловым движением. В кристаллах льда каждая молекула воды связана с четырьмя соседями водородными связями: через две неподеленные пары атома кислорода молекула образует две донорные Н-связи и через два атома водорода образует две акцепторные связи. Эти четыре связи направлены к вершинам тетраэдра. Образующаяся гексагональная решетка является рыхлой, в ней пустоты занимают большой объем. Поэтому плотность льда меньше плотности жидкой воды. При плавлении порядок нарушается, часть молекул заполняет пустоты, поэтому плотность жидкости становится больше. Но при этом частично сохраняется льдообразная структура.

Известна также модель мерцающих кластеров. В соответствии с этой моделью считается, что в воде происходит реакция

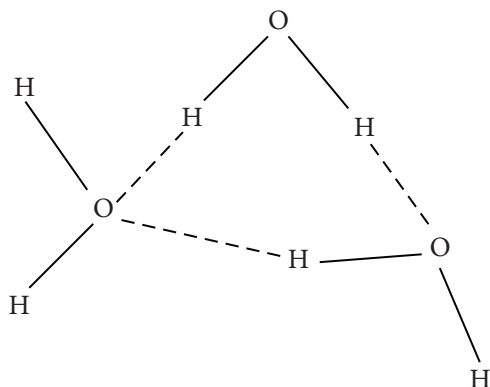
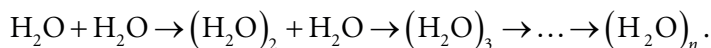


Рис. 1.4. Водородная связь между молекулами воды

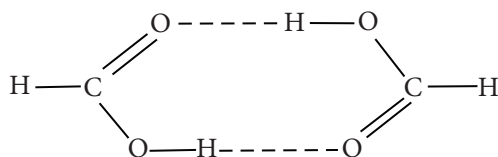


Рис. 1.5. Водородная связь между молекулами муравьиной кислоты

Результатом этой реакции является образование ассоциата (кластера) $(\text{H}_2\text{O})_n$. Кластеры могут сталкиваться и при этом разрушаться, тогда реакция будет идти в обратном направлении. В настоящее время ни одна из рассмотренных моделей не может описать все свойства воды.

1.2.7. Ассоциации в растворах электролитов

При увеличении концентрации растворов электролитов создаются условия, когда за счет электростатического взаимодействия становится возможным образование новых соединений — ассоциатов. Впервые на возможность образования ассоциатов указали В. Семенченко (1924), а позже, более детально — датский физикохимик Нильс Бьеррум (1926).

Экспериментальными предпосылками интереса к этому вопросу могут служить многочисленные факты, которые нуждались в объяснении. Так, была непонятной аномальная электрическая проводимость растворов хлористого водорода в амиловом спирте. Обычно удельная электропроводность растворов уменьшается с возрастанием концентрации ионов в растворе, а тут, начиная с некоторого предела, электропроводность возрастала при введении в раствор новых количеств электролита. Такая же аномальная концентрационная зависимость удельной электропроводности позже была обнаружена и в водных растворах некоторых электролитов, например в растворе азотнокислого серебра. В настоящее время современная теория растворов объясняет такие аномалии возможностью образования в растворе ионных ассоциатов.

Сначала образование ионных пар электронейтральных группировок ионов типа $+-$ в растворе снижает проводимость растворов электролитов. Но при увеличении концентрации электролита вместо ионной нейтральной пары возможно образование тройника типа $++-$ или $-+-$. Эти ассоциаты, обладая зарядом, способны переносить электрический ток. Электрическая проводимость растворов при образовании ионных тройников из ионных двойников увеличивается.

Когда растворитель обладает малой диэлектрической проницаемостью (величина, показывающая, во сколько раз ослабевают силы взаимодействия электрических зарядов при расположении этих зарядов в диэлектрике по сравнению с силами в вакууме), создаются условия для электростатического взаимодействия сольватированных ионов противоположного знака. При этом последние подходят друг к другу на близкое расстояние и образуют ионную пару — сложный агрегат, состоящий из двух противоположно заряженных ионов, окруженных молекулами растворителя, в котором электрические заряды взаимно компенсированы, это ассоциация.

Возможность образования в растворе электролита ионных ассоциатов появляется тогда, когда энергия электростатического взаимодействия ионов превышает их кинетическую энергию. В теории ионных ассоциатов предполагается, что ионы могут образовать ассоциат, если они расположены на таком расстоянии друг от друга, что энергия их электростатического взаимодействия не ниже, чем $2kT$. Бьеррум определил то минимальное расстояние между ионами, при котором становится возможным образование ассоциатов. Он принял, что два иона с зарядами z_1e и z_2e в растворителе с диэлектрической проницаемостью ϵ могут образовать ассоциат, если они будут находиться на расстоянии r_{\max} и будет соблюдаться соотношение

$$\frac{z_1 z_2 e^2}{\epsilon r_{\max}} = 2kT,$$

где e — заряд электрона, $-1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; k — константа Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Из этого равенства можно выразить, чему равно максимальное расстояние между ионами, необходимо для возникновения ассоциата:

$$r_{\max} = \frac{z_1 z_2 e^2}{2\epsilon kT}.$$

Расчет по полученному уравнению показал, что для водных растворов 1,1-зарядных электролитов при комнатной температуре величина максимального расстояния равна $3,57 \cdot 10^{-10}$ м. Получается, если в водном растворе противоположно заряженные ионы находятся на меньшем расстоянии, чем $3,57 \cdot 10^{-10}$ м, то они могут образовывать ассоциаты или ионные пары. Если же расстояние между противоположно заряженными ионами больше, то ионных пар не получается.

В симметричных электролитах образуются нейтральные ионные пары. Эти ионные пары имеют определенное время жизни, т. е. можно говорить об ионном равновесии между ионной парой и теми ионами, которые составляют эти ионные пары. Это равновесие можно охарактеризовать константой равновесия. Бьеррум ввел понятие константы ассоциации, которую можно рассматривать как величину, обратную константе диссоциации ионной пары. Экспериментально установлено, что константа ассоциации увеличивается с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя и температуры.

Ионная пара является электронейтральной, так же как и молекула. Но диссоциация ионной пары, конечно же, протекает легче, чем диссоциация молекулы, потому что не нужно преодолевать потенциальный барьер.

В растворе электролита общей формулы KA_n могут образовываться разные ассоциаты: K^+An^- ; $K^+(H_2O)An^-$; $K^+(H_2O)_nAn^-$; $K^+An^-K^+$ или $An^-K^+An^-$.

Ассоциация ионов — образование из противоположно заряженных ионов (в растворах электролитов) особого рода частиц-ассоциатов, в которых ионы удерживаются за счет электростатического взаимодействия их электрических зарядов в соответствии с законом Кулона. Процессы ассоциации ионов подчиняются закону действующих масс, термодинамическим соотношениям.

Величина ассоциации ионов зависит от природы растворителя, электролита, температуры, концентрации раствора. Она возрастает с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя вследствие увеличения кулоновского притяжения ионов.

1.3. Ион-дипольное взаимодействие в растворах электролитов

1.3.1. Общие сведения

На современном этапе установлено, что ионы в растворе могут существовать потому, что они взаимодействуют с молекулами растворителя. В случае, когда растворитель полярный, его молекулы обладают постоянным дипольным моментом и такой характеристикой, как коэффициент поляризуемости. Чем больше эти величины, тем сильнее взаимодействие ион — диполь и ион — индуцированный диполь.

Различают первичную и вторичную сольватацию. При *первичной сольватации* происходит образование устойчивого соединения иона с дипольными молекулами растворителя, количество которых определяет число сольватации (гидратации).

Вторичная сольватация характеризуется электростатическим взаимодействием образовавшегося сольватного комплекса с молекулами растворителя. Фактически в разбавленных растворах (менее 0,1 моль/л) молекулы воды не находятся под воздействием электрического поля иона.

Принято число молекул растворителя, связанных с ионом, называть сольватным (гидратным) числом иона. Это статистическое понятие, потому что часть молекул растворителя может отрываться и выходить из сольватной оболочки иона, присоединяясь к другому иону. Но в то же время сольватное число является некоторой характеристикой и более всего оно зависит от температуры. Чем выше температура, тем меньше сольватное число. Это объясняется увеличением теплового движения в растворе.

Кроме того, сольватное число возрастает с увеличением заряда иона и уменьшением размера иона пропорционально отношению z^2/r^2 . Известно, что ионы с меньшим радиусом гидратируются сильнее, чем ионы, имеющие такой же заряд, но больший размер. Например, в водных растворах при прочих

равных условиях подвижность ионов лития почти в два раза меньше, чем подвижность ионов калия.

Экспериментально найдено, что ион-дипольное взаимодействие способствует возникновению кристаллогидратов. Большое значение при этом играют водородные связи. Так, в молекуле $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ двухзарядный катион меди координирует воду, связывая 4 молекулы воды, а водородные связи удерживают еще одну молекулу воды в кристалле (рис. 1.6).

Иногда молекулы воды помещаются в пустотах между большими ионами. В таких кристаллогидратах происходит как бы стабилизация структуры. Это кристаллогидраты $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

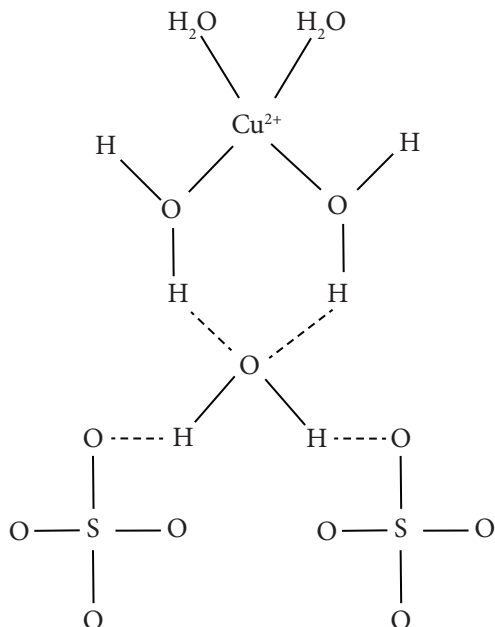


Рис. 1.6. Схематичное изображение кристаллогидрата

1.3.2. Термодинамические характеристики процесса сольватации

Термодинамическими характеристиками процесса сольватации называют изменение термодинамических свойств иона при переходе его из газообразного стандартного состояния в стандартный раствор при постоянных температуре и давлении. В газовой фазе под стандартным состоянием понимается то состояние, которое наблюдается при давлении 1 атм, а в случае растворов стандартным состоянием считается такое, когда раствор является одномоляльным с коэффициентами активности, равными единице.

Энтальпией гидратации называется теплота процесса перевода 1 моль ионов из состояния идеального газа в бесконечно разбавленный раствор. Рассмотрим роль гидратации в процессе растворения ионного кристалла. Энергию связи ионов в кристаллической решетке характеризуют величиной энергии кристаллической решетки. Так, для KCl эта величина составляет 711 кДж/моль. То есть чтобы разрушить эту кристаллическую решетку, энергия гидратации ионов должна быть соизмерима с энергией кристаллической решетки. Энергия гидратации ионов дает $339 + 351 = 690$ кДж/моль. Разница в 21 кДж/моль покрывается за счет энергии теплового движения молекул, растворение при этом сопровождается охлаждением раствора. Для LiCl , наоборот, энергия гидрата-

ции превышает энергию кристаллической решетки, поэтому там растворение сопровождается нагреванием раствора.

В настоящее время установлено, что концентрация ионов H^+ в водном растворе очень мала, так как к этим ионам ввиду их малого размера почти сразу присоединяются молекулы воды, и практически в водном растворе существуют только ионы гидроксония H_3O^+ . Часто при записи уравнений и сейчас пишут H^+ , но это не совсем верно и допустимо только в случаях сильного упрощения записи процесса.

После создания теории электролитической диссоциации наибольшую критику вызывало игнорирование взаимодействия между ионами растворяемого электролита и растворителем. Д. И. Менделеев, подвергая критике теорию Аррениуса, говорил, что ион-дипольное взаимодействие влияет на обоих участников процесса. Часто в качестве растворителя используется вода. В воде из-за межмолекулярных водородных связей образуется трехмерная решетка. В этой решетке каждая молекула воды через водородные связи соединена с 4 соседними молекулами. При этом считается, что получается тетраэдрическая структура. При растворении электролита и распаде его на ионы эта решетка искажается. Это происходит из-за воздействия иона на структуру растворителя. Но ведь и сам ион под действием кулоновских сил прочно связывается с ближайшими молекулами воды. Чем больше концентрация ионов в растворе, тем выше доля растворителя с искаженной трехмерной решеткой. Конечно, также деформируется и ион.

Все ионы в растворе окружены молекулами воды, постоянно меняющимися местами с окружающими молекулами. Это ведет к пространственному передвижению ионов и объясняет многие свойства ионных растворов, например, теплопроводность или электропроводность.

В электрическом поле будет происходить ориентация движения ионов в растворе по полю.

Существует мнение, что при образовании растворов электролитов происходит сжатие системы. Данное явление связано с образованием связей между ионами и молекулами растворителя и уплотнением растворителя вокруг ионов. Это принято называть сольватацией в общем случае и гидратацией в случае воды. Тот слой молекул растворителя, который связан с данным ионом силами притяжения, называется сольватной оболочкой (гидратной оболочкой, если растворитель вода).

Явление сжатия раствора, которое наблюдается из-за уплотнения молекул растворителя около иона при сольватации, свидетельствует о довольно больших величинах сил притяжения между ионами и молекулами растворителя. Например, растворим один моль хлористого натрия $NaCl$ при 298 К в небольшом

количестве воды, так, чтобы образовался насыщенный раствор, и тщательно измерим все объемы. В результате получим, что сумма объемов твердой соли и воды будет превышать объем полученного раствора:

$$V_{\text{NaCl, тв}} + V_{\text{H}_2\text{O, ж}} > V_{\text{раств}}.$$

Интересно, что если бы мы сжимали чистую воду для получения такого же уменьшения объема, то нужно было бы создать давление порядка 900 атм.

Существует мнение, что энтальпия сольватации примерно равна по величине энергии кристаллической решетки, однако эти величины имеют противоположные знаки.

Можно было бы использовать закон Гесса для оценки энтальпии кристаллической решетки ионной модели кристалла типа NaCl. Но это довольно грубое приближение, потому что при расчете используются свойства ионов в газообразном состоянии, а в кристаллах они будут другими.

Изменение энтальпии, происходящее при растворении одного моля вещества в определенном растворителе с образованием бесконечно разбавленного раствора, называется энтальпией растворения (теплотой растворения).

Например, если у нас ионный кристалл NaCl, то энтальпия растворения будет равна тепловому эффекту реакции



Общая энтальпия сольватации равна сумме энтальпий сольватации катионов и анионов.

Энергией сольватации считается энергия, которая выделяется при перенесении 1 моля ионов из вакуума в растворитель с образованием бесконечно разбавленного раствора. То, что нужно переносить ионы именно в бесконечно разбавленный раствор, обусловлено сложностью учета всех факторов в случае, если бы раствор не был разбавленным. Действительно, трудно учесть кулоновские силы при расчете энергии сольватации при введении последующих ионов, поэтому лучше рассматривать такой раствор, где это электростатическое взаимодействие можно просто не учитывать.

Чтобы иметь возможность рассчитать теоретически энтальпию сольватации ионов, была создана модель процесса (рис. 1.7). Согласно автору модели (М. Борну), ион имеет шарообразную форму с радиусом r . Диэлектрическая постоянная растворителя равна ϵ_0 .

Ион переносится из вакуума в растворитель в несколько этапов. Первый этап заключается в том, что с иона убирается заряд, т.е. он нейтрализуется. Затем на втором этапе в растворитель переносится вместо иона незаряженный шарик. Третий этап модели — это возвращение шарика заряда.

Автор модели полагал, что работа на втором этапе W_2 равна нулю.

Работа разрядки иона радиуса r с зарядом q в вакууме может быть вычислена как

$$W_1 = -\frac{q^2}{8\pi r}.$$

Работа, совершаемая на третьем этапе, при которой нейтральный шарик получает заряд q в растворителе с диэлектрической проницаемостью ϵ , равна:

$$W_3 = -\frac{q^2}{8\pi\epsilon r}.$$

Получается, что суммарная работа сольватации для моля вещества будет равна:

$$W = -\frac{N_A q^2}{8\pi\epsilon r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right).$$

Если учесть, что заряд иона (катиона в нашем примере) равен: $q = z_+ e$, то получим

$$W = -\frac{N_A z^2 e^2}{8\pi\epsilon r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right).$$

Надо отметить, что вычисленные по этому уравнению данные отличаются от экспериментально определенных. Это связано с тем, что при выводе уравнения было много допущений. Это уравнение позволяет только примерно оценить характеристики процесса сольватации.

Если сольватация осуществляется при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$, то уравнение Борна можно записать относительно энергии Гиббса сольватации:

$$\Delta g_{\text{сольв}} = -\frac{N_A z^2 e^2}{8\pi\epsilon r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right).$$

Согласно этому уравнению увеличение диэлектрической проницаемости среды приводит к росту энергии Гиббса сольватации. Замечено, что это будет способствовать повышению растворимости солей в данном растворителе. Так, например, в метаноле при 298 К растворяется около 15 % соли KI,

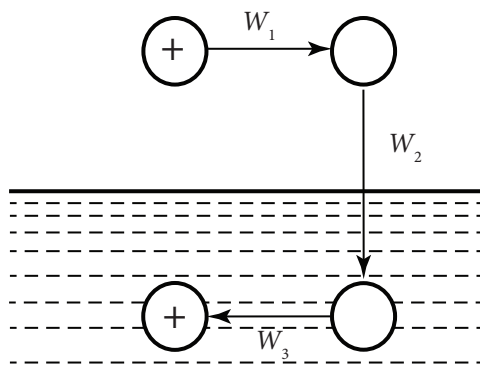


Рис. 1.7. Схема, поясняющая модель Борна

а в воде — около 60 %. Этот факт легко объясним, если знать, что $\varepsilon_{\text{CH}_3\text{OH}} = 32,6$ и $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 78,3$.

Экспериментально определить по отдельности энтальпию сольватации отдельных ионов невозможно. Обычно определяют энтальпию сольватации всего электролита. При этом находят как аддитивную величину, например, энтальпию сольватации хлористого натрия рассчитывают по формуле

$$\Delta h_{\text{сольв, NaCl}} = \Delta h_{\text{Na}^+} + \Delta h_{\text{Cl}^-},$$

где Δh_{Na^+} — энтальпия сольватации катиона; Δh_{Cl^-} — энтальпия сольватации аниона.

Справедливость этого уравнения можно доказать расчетом разности энтальпий гидратации солей, в которых общий катион или общий анион. Покажем это:

$$\Delta h_{\text{сольв, NaF}} - \Delta h_{\text{сольв, KF}} = 83,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta h_{\text{сольв, NaCl}} - \Delta h_{\text{сольв, KCl}} = 83,6 \text{ кДж/моль}.$$

Если расписать эти формулы подробно, то получим:

$$\Delta h_{\text{Na}^+} + \Delta h_{\text{F}^-} - \Delta h_{\text{K}^+} - \Delta h_{\text{F}^-} = \Delta h_{\text{Na}^+} - \Delta h_{\text{K}^+};$$

$$\Delta h_{\text{Na}^+} + \Delta h_{\text{Cl}^-} - \Delta h_{\text{K}^+} - \Delta h_{\text{Cl}^-} = \Delta h_{\text{Na}^+} - \Delta h_{\text{K}^+}.$$

Аналогично можно рассмотреть случаи, когда одинаковы катионы:

$$\Delta h_{\text{сольв, NaF}} - \Delta h_{\text{сольв, NaCl}} = 71,06 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta h_{\text{сольв, KF}} - \Delta h_{\text{сольв, KCl}} = 71,06 \text{ кДж/моль}.$$

Считается, что теплота сольватации может быть выражена формулой

$$\Delta h_{\text{сольв}} = \Delta h_{\text{кр}} + \Delta h_{\text{раств}},$$

где $\Delta h_{\text{сольв}}$ — энтальпия (теплота) сольватации ионов; $\Delta h_{\text{кр}}$ — мольная энергия кристаллической решетки; $\Delta h_{\text{раств}}$ — мольная энтальпия растворения соли.

Мольная энтальпия растворения зависит от природы растворителя и растворенного вещества.

Известно, что если какое-либо вещество растворяется в чистом растворителе, то теплоту, которая поглощается или выделяется при этом, принято называть интегральной теплотой растворения. В табл. 2 приведены значения интегральной теплоты растворения некоторых солей.

Таблица 2

Значения интегральной энтальпии растворения при 298 К, кДж/моль

Концентрация, моль/л	NaCl в воде	NaBr в воде	NaI в воде	NaI в ацетоне	NaI в спирте
0,01	-4,06	0,50	7,41	42,55	23,64
0,1	-4,25	0,29	7,20	36,82	19,75

Из табл. 2 видно, что природа растворителя и концентрация получаемого раствора электролита определяют величину интегральных теплот растворения.

Характеристикой свойств компонентов раствора является парциальная мольная энтропия смешения растворителя Δs_1^m :

$$\Delta s_1^m = s_1 - s_1^o$$

где $s_1 = \left(\frac{\partial S}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2}$ — парциальная мольная энтропия растворителя в растворе;

s_1^o — мольная энтропия чистого растворителя.

Но парциальная мольная энтропия смешения растворителя будет связана с избыточной парциальной мольной энтропией растворителя:

$$\Delta s_1^m = \Delta s_1^{m, \text{ид}} - \Delta s_1^E,$$

где $\Delta s_1^{m, \text{ид}}$ — парциальная мольная энтропия смешения растворителя в идеальном растворе; Δs_1^E — парциальная мольная избыточная энтропия растворителя.

Знак парциальной мольной избыточной энтропии растворителя является показателем того, изменилась ли структура растворителя при образовании раствора и как она изменилась. Можно ожидать, что при образовании раствора ионы растворяемого электролита влияют на структуру чистого растворителя.

Действительно, если парциальная мольная избыточная энтропия растворителя отрицательна, т. е. $\Delta s_1^E < 0$, то получается, что структура растворителя в растворе электролита будет более упорядочена, чем в случае, когда растворитель представляет собой чистое вещество. Если парциальная мольная избыточная энтропия растворителя положительна, т. е. $\Delta s_1^E > 0$, то упорядочивание структуры растворителя при сольватации меньше, чем было ранее в чистом растворителе. Это упорядочивание структуры не компенсирует разрушение структуры растворителя ионами электролита.

Аналогично рассмотренной ранее формуле, касающейся энтальпии сольватации, изменение энергии Гиббса при растворении электролита в растворителе можно рассчитать по формуле

$$\Delta g_{\text{раств}} = \Delta g_{\text{сольв}} - \Delta g_{\text{кр}}.$$

Из этой формулы, учитывая условия самопроизвольности протекания процессов при постоянных температуре и давлении, можно получить условие, при котором происходит растворение электролита, $\Delta g_{\text{раств}} < 0$, т.е. чтобы процесс растворения происходил, должно соблюдаться неравенство $\Delta g_{\text{сольв}} < \Delta g_{\text{кр}}$. Если $\Delta g_{\text{сольв}} = \Delta g_{\text{кр}}$, то растворение прекращается.

К термодинамическим характеристикам сольватации относятся энтальпия сольватации, энтропия сольватации и энергия Гиббса сольватации.

Запишем и проанализируем соотношение между мольной энергией Гиббса процесса растворения и мольной энтальпией растворения:

$$\Delta g_{\text{раств}} = \Delta h_{\text{раств}} - T \Delta s_{\text{раств}}.$$

Для растворов, ввиду довольно малой величины энтропии растворения, можно приближенно считать, что $\Delta g_{\text{раств}} \cong \Delta h_{\text{раств}}$.

Энтальпию сольватации иона вычисляют по уравнению, предложенному Борном и Бьеррумом:

$$\Delta h_{\text{сольв}} = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right),$$

где $\epsilon = \epsilon' / \epsilon_0$ — относительная (ϵ' — абсолютная) диэлектрическая проницаемость растворителя. А энтропию сольватации обычно вычисляют из следующих соотношений:

$$\Delta g = \Delta h - T \Delta s,$$

$$\Delta s_{\text{сольв}} = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon^2 r_i} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_p.$$

Упражнение для самоконтроля

1.1. Рассмотрите, как влияет на энтальпию гидратации размер ионов на примере фторидных солей щелочных металлов. Рассчитайте для этого мольные характеристики гидратации ионов, составляющих соли LiF, NaF, KF, RbF и CsF, а также эти характеристики для солей в целом при 298 К. Какое влияние эти ионы будут оказывать на структуру воды?

2. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

2.1. Средняя ионная активность и коэффициент активности

Ион-дипольное взаимодействие объяснило образование и устойчивость растворов электролитов. Но чтобы количественно описать свойства этих растворов, надо учитывать также ион-ионное взаимодействие. Ионы в растворе сольватированы. В разбавленных растворах ионы находятся на большом расстоянии друг от друга. Их взаимодействие — электростатическое.

В более концентрированных растворах возможно перекрывание сольватных оболочек, т. е. электростатическое взаимодействие ионов усложняется ион-дипольным взаимодействием. Еще сложнее определить тип взаимодействия, когда образуется комплексный ион или недиссоциированная молекула. Всю совокупность взаимодействий можно описать формально, используя вместо концентраций активности ионов. Считаем, что все (не разбирая их природы) виды взаимодействий сводятся к *отклонению активностей от соответствующих концентраций*. При описании свойств реальных растворов сильных электролитов в термодинамические уравнения, справедливые для идеальных растворов, вместо концентрации вводят активность, т. е. эффективную концентрацию, учитывающую силы взаимодействия между ионами. Используется метод активностей Г. Льюиса.

Запишем выражение для химического потенциала компонента k раствора:

$$\mu_k = \mu_k^{\text{ст}}(p, T) + RT \ln \frac{a_k}{[a]},$$

где $\mu_k^{\text{ст}}(p, T)$ — стандартное значение химического потенциала; a_k — активность компонента k раствора; $[a]$ — размерность активности.

Активность компонента (a_k) связана с концентрацией его в растворе (c) следующей формулой:

$$a = \gamma c,$$

где γ — коэффициент активности.

Используется несимметричная система стандартных состояний: для растворителя стандартное состояние — это состояние в виде чистого вещества. В качестве стандартного состояния для электролита выбирают состояние гипотетического раствора единичной концентрации в определенной шкале при температуре и давлении, равных температуре и давлению исходного раствора.

Если в соответствии с законом электронейтральности нельзя приготовить раствор, в котором бы были ионы только одного знака, то и нельзя экспериментально определить активность или коэффициент активности отдельно катионов или анионов. Но для практических целей это оказывается и не очень важным, потому что практически во все расчетные выражения входят не активности отдельных ионов, а их произведения типа $a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$. Поэтому для растворов электролитов принято использовать понятия *средней ионной активности*, *среднего ионного коэффициента активности* и *средней ионной моляльности*.

Обозначим индексом « k » электролит в целом, например, NaCl , CaCl_2 и т. д., а индексом « i » — в общем виде ионы, например, Na^+ , Cl^- .

Найдем связь коэффициента активности и активности всего электролита с соответствующими величинами для ионов. Основой этой связи будет выражение для химического потенциала растворенного вещества:

$$\mu_k = \mu_k^{\text{ст}}(c) + RT \ln \frac{c_k \gamma_k^c}{[c]} = \mu_k^{\text{ст}}(m) + RT \ln \frac{m_k \gamma_k^m}{[m]}.$$

Пусть электролит, который в общем виде можно записать как $M_{\nu_+} A_{\nu_-}$, диссоциирует по уравнению $M_{\nu_+} A_{\nu_-} = \nu_+ M^+ + \nu_- A^-$.

Химический потенциал всего растворенного вещества согласно правилу аддитивности будет складываться из химических потенциалов ионов, умноженных на стехиометрические коэффициенты ионов в электролите:

$$\mu_{MA} = \nu_+ \mu_{M^+} + \nu_- \mu_{A^-},$$

где μ_{M^+} и μ_{A^-} — химический потенциал катиона и аниона; ν_+ , ν_- — стехиометрические коэффициенты ионов в молекуле вещества.

Подставляя в последнее равенство выражение для химического потенциала, получаем

$$\mu_k^{\text{ст}}(p, T) + RT \ln \frac{a_k}{[a]} = \nu_+ \mu_{M^+}^{\text{ст}}(p, T) + \nu_+ RT \ln \frac{a_{M^+}}{[a]} + \nu_- \mu_{A^-}^{\text{ст}}(p, T) + \nu_- RT \ln \frac{a_{A^-}}{[a]}.$$

Поскольку очевидно, что

$$\mu_k^{\text{ст}}(p, T) = \nu_+ \mu_{M^+}^{\text{ст}}(p, T) + \nu_- \mu_{A^-}^{\text{ст}}(p, T),$$

получаем следующие соотношения:

$$RT \ln \frac{a_k}{[a]} = \nu_+ RT \ln \frac{a_{M^+}}{[a]} + \nu_- RT \ln \frac{a_{A^-}}{[a]},$$

$$\ln \frac{a_k}{[a]} = \ln \left(\frac{a_{M^+}}{[a]} \right)^{\nu_+} + \ln \left(\frac{a_{A^-}}{[a]} \right)^{\nu_-},$$

$$a_k = a_{M^+}^{\nu_+} a_{A^-}^{\nu_-} \text{ или } a_k = a_{+}^{\nu_+} a_{-}^{\nu_-}.$$

Из этих соотношений выводятся понятия средних ионных величин.

Среднюю ионную активность a_{\pm} находят по формуле

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{a_k} = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{a_{+}^{\nu_+} \cdot a_{-}^{\nu_-}} \text{ или } (a_{\pm})^{\nu_+ + \nu_-} = a_{+}^{\nu_+} \cdot a_{-}^{\nu_-}.$$

Кстати, если $\nu_+ = \nu_-$, то электролит называют симметричным. Если $\nu_+ \neq \nu_-$, то электролит называется несимметричным.

Средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} рассчитывают по формуле

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{\gamma} = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{\gamma_{M^+}^{\nu_+} \cdot \gamma_{A^-}^{\nu_-}}$$

или по формуле

$$(\gamma_{\pm}^c)^{\nu_+ + \nu_-} = \gamma_{+}^{\nu_+} \cdot \gamma_{-}^{\nu_-}.$$

Средняя ионная молярность c_{\pm} может быть найдена по формуле

$$c_{\pm} = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{c} = \sqrt[\nu_+ + \nu_-]{c_{M^+}^{\nu_+} \cdot c_{A^-}^{\nu_-}}.$$

Выражение для химического потенциала компонента раствора такого электролита, в котором число анионов равно числу катионов, т. е. симметричного электролита, имеет вид:

$$\mu_k = \mu_k^{\text{ст}} + RT \ln \frac{m_k \gamma_{\pm}^m}{[m]} = \mu_k^{\text{ст}} + RT \ln \frac{m_k}{[m]} + RT \ln \gamma_{\pm}^m.$$

Очевидно, что химический потенциал компонента будет равен стандартному химическому потенциалу компонента $\mu_k = \mu_k^{\text{ст}}$ в том случае, если концентрационные параметры: активность, моляльность и коэффициент активности — будут равны единице. Это возможно в случае некоторого гипотетического (несуществующего реально) раствора. Обычно процесс, в котором наблюдается стандартное состояние раствора электролита, представляют в виде нескольких стадий.

1. Реальный раствор некоторой концентрации m переводится в состояние идеального раствора при той же температуре. Для этого раствор доводят до предельно разбавленного состояния. Понятно, что в предельно разбавленном растворе взаимодействием между ионами можно пренебречь, потому что расстояние между ионами большое, а самих ионов мало. Раз этот раствор после разбавления ведет себя как идеальный, то средний ионный коэффициент активности будет равен единице, а средняя ионная активность будет совпадать с моляльностью.

2. Мысленно разрядим ионы с зарядом $z_i e$. Это не должно привести к изменению свойств идеального раствора.

3. Полученный гипотетический идеальный раствор, содержащий нейтральные частицы, концентрируем от моляльности, практически равной 0, до моляльности $m = 1$ (что соответствует стандартному состоянию).

4. Теперь, если зарядить частицы в растворе до заряда $z_i e$, у нас будет реальный раствор, в котором химический потенциал компонента μ_k и активность a_{\pm} .

Имеется много экспериментальных методов определения средних ионных коэффициентов активностей электролита: по давлению насыщенного пара над раствором; криоскопический и эбулиоскопический методы; по растворимости малорастворимых соединений; метод ЭДС (ЭДС — электродвижущая сила). Определенные разными методами средние ионные коэффициенты активности практически одинаковы для одного и того же электролита одинаковой концентрации. Это свидетельствует о правильности термодинамического метода описания взаимодействий. Полученные экспериментальные данные привели к установлению некоторых закономерностей. Бренстед обнаружил, что для одно-однозарядных электролитов при концентрациях меньше, чем 0,01 моль/л, в водных растворах выполняется эмпирическое соотношение

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,5\sqrt{c}.$$

Экспериментально полученное уравнение показывает, что с ростом концентрации раствора электролита средний ионный коэффициент активности будет уменьшаться. Была также найдена зависимость среднего ионного коэффициента активности от ионной силы раствора.

Кроме активности для характеристики растворов электролитов используется ионная сила (Дж. Льюис). Обозначение ионной силы — I . Ионную силу раствора находят по формуле

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i.$$

Льюисом и Рендаллом было экспериментально установлено: *в разбавленных растворах сильных электролитов с одной и той же ионной силой коэффициент активности будет постоянен.*

На рис. 2.1 и 2.2 представлены типичные кривые, отражающие зависимость между экспериментально полученными средними коэффициентами активности электролитов и ионной силой раствора. По оси абсцисс применен логарифмический масштаб. Рисунок 2.1 характеризует зависимости в одно-одновалентных электролитах, а рис. 2.2 — в несимметричных электролитах.

Так, одно-одновалентная соль KCl имеет наибольшую величину коэффициента активности; для солей Na_2SO_4 и CuCl_2 , представляющих собой соединения двухвалентного иона с двумя одновалентными, кривые совпадают до значения ионной силы 0,1.

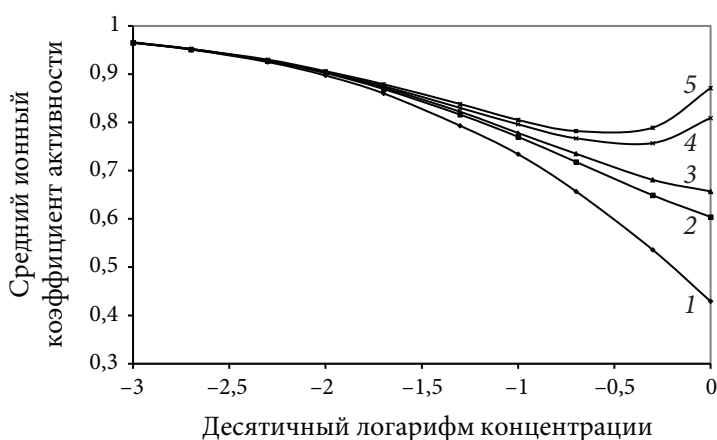


Рис. 2.1. Зависимость коэффициента активности некоторых ионов от логарифма концентрации раствора: 1 — AgNO_3 ; 2 — KCl ; 3 — NaCl ; 4 — HCl ; 5 — HBr

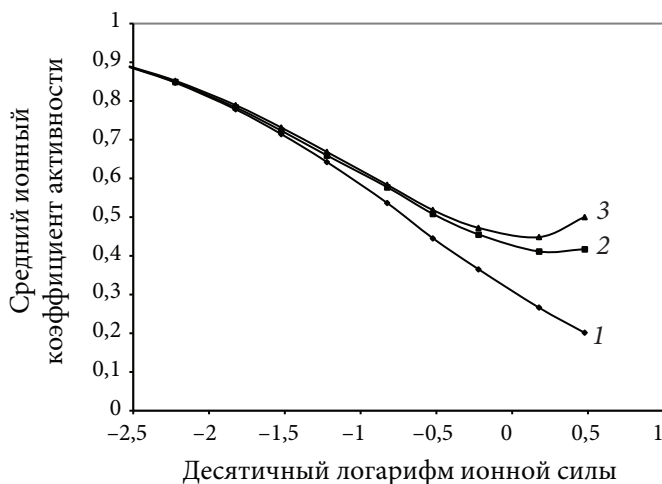


Рис. 2.2. Зависимость коэффициента активности некоторых ионов от логарифма ионной силы раствора: 1 — Na_2SO_4 ; 2 — CuCl_2 ; 3 — CaCl_2

Обращает на себя внимание, что в некотором диапазоне ионной силы коэффициенты активности и симметричных, и несимметричных электролитов мало зависят от природы электролитов — они практически одинаковы. Но после значения ионной силы, примерно равного 0,05, начинает проявляться различие, связанное с природой веществ.

Понятие ионной силы позволяет учесть электростатическое взаимодействие разноименных ионов.

2.2. Основные положения теории Дебая — Хюккеля

Теория сильных электролитов Дебая — Хюккеля (Д — Х), по сути, основана на уравнении

$$\Delta\mu_i = \mu^{\text{реал}} - \mu^{\text{ид}} = RT \ln \gamma_i,$$

где $\Delta\mu_i$ — разница в значениях химического потенциала иона в реальном и идеальном растворах; $RT \ln \gamma_i$ — работа по переносу одного моля ионов из реального в идеальный раствор.

Но мольное изменение энергии Гиббса (изменение химического потенциала иона) можно вычислить по формуле

$$\Delta\mu_i = \frac{\partial(\Delta G_i)}{\partial n_i}.$$

Чтобы теоретически определить изменение энергии Гиббса, используют следующую модель процесса образования реального раствора.

1. В бесконечно разбавленном растворе, когда его моляльность стремится к нулю, ионы нейтрализуют, т. е. с них удаляют заряд. При этом производится работа W_1 , равная

$$W_1 = \int_{z_i e}^0 \psi_1 dq = \frac{(z_i e_0)^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon r_i},$$

где ψ_1 — потенциал, создаваемый заряженной сферой радиуса r_i ; dq — изменение заряда.

Полученный после этой процедуры раствор является бесконечно разбавленным, в нем нет ионов, т. е. можно считать, что это идеальный раствор.

2. Следующая стадия заключается в концентрировании раствора до моляльности m . Этот процесс, как полагают авторы теории, не выводит раствор из идеального состояния, не наблюдается никаких тепловых эффектов.

3. Затем на третьей стадии ионам раствора возвращают заряд, и раствор переходит из идеального состояния в реальное. Совершается работа, которую можно вычислить по формуле

$$W_2 = \int_0^{z_i e} \psi_k dq.$$

В последней формуле появляется электростатический потенциал ψ_k . Это потенциал, создаваемый всеми ионами в той точке раствора, где находится центр выбранного иона. Чтобы иметь возможность теоретически рассчитать этот потенциал, авторы теории ввели понятие *ионной атмосферы*.

До этого существовало несколько теорий, описывающих распределения ионов в растворе электролита. Аррениус считал, что никакого строгого распределения между ионами в растворе электролита не существует, так как ионы не взаимодействуют ни между собой, ни с молекулами растворителя, а лишь находятся в постоянном тепловом движении. Индийский ученый Гхош, напротив, не учитывал тепловое движение ионов в растворе электролита, зато полагал, что в растворе электролита существует структура расположения ионов, аналогичная расположению ионов в кристаллической решетке. Ионы удерживаются практически в постоянном положении, а молекулы растворителя проникают в междоузлия решетки и она как бы разбухает. Дебай и Хюккель, сформулировав положение о существовании в растворах электролитов ионной атмосферы, учли положительные стороны взглядов и Аррениуса и Гхоша.

При выводе теории какой-то один ион рассматривался как центральный и неподвижный. Вокруг этого иона группируются противоионы, и они распределяются в соответствии с зарядом центрального иона и температуры, которая существенным образом влияет на тепловое движение. Чем ближе к иону, тем вероятнее, что там будет ион противоположного знака.

Ионная атмосфера является подвижным образованием, в ней нет конкретных или дискретных зарядов, а за счет постоянного перемещения зарядов получается, что заряды как бы размазываются. В связи с этим ионную атмосферу можно представить как шарообразное облако размазанного заряда. Плотность заряда уменьшается по мере удаления от центрального иона.

С другой стороны, можно считать, что снаружи заряженной сферы радиусом r энергия теплового движения больше, чем энергия кулоновского взаимодействия, т. е. за пределами сферы движение ионов хаотично: происходит постоянный обмен ионов из ионной атмосферы с другими ионами. Авторы теории полагали, что каждый ион раствора окружен ионной атмосферой. При этом каждый ион входит в ионную атмосферу другого иона. Энергия взаимодействия ионов в реальном растворе электролита равна суммарному действию ионных атмосфер на центральные ионы. Существуют уравнения, позволяющие рассчитать заряд ионной атмосферы, потенциал ионной атмосферы, радиус ее и суммарную работу сближения двух ионов. Дебай и Хюккель связали эту работу с отклонением свойств раствора электролита от свойств идеального раствора. В результате были получены уравнения, которые связывают коэффициент активности (через логарифм) с ионной силой раствора.

Объемная плотность электрического заряда связана с потенциалом уравнением Пуассона

$$\frac{d^2\psi_k}{dr^2} + \frac{e}{r} \frac{d\psi_k}{dr} = \frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0}.$$

При выводе теории Дебая и Хюккеля пришлось сделать следующие допущения:

- электролит полностью диссоциирован, степень диссоциации равна единице. Это наблюдается в растворах сильных электролитов и в очень разбавленных растворах слабых электролитов;
- не учитываются собственные размеры ионов по сравнению с расстояниями между ними. По этому допущению — эта теория справедлива только для разбавленных растворов;
- из всех видов взаимодействия принимается во внимание только электростатическое взаимодействие (кулоновские силы), а также учитывается тепловое

движение (в связи с этим теория применима только для неконцентрированных растворов, в которых нет сольватации);

— диэлектрическая проницаемость раствора и чистого растворителя идентичны.

Итогом теории стали уравнения, связывающие средний ионный коэффициент активности и ионную силу (т. е. в конечном счете — концентрацию раствора).

Предельный закон теории Дебая — Хюккеля (или первое приближение) позволяет экспериментально определить величину среднего ионного коэффициента активности:

$$\lg \gamma_{\pm} = -h |z_+ z_-| \sqrt{I},$$

где h — константа, зависящая от диэлектрической проницаемости раствора ε и температуры T ; z_+ , z_- — заряды катиона и аниона; I — ионная сила раствора.

Коэффициент пропорциональности h вычисляется следующим образом:

$$h = \frac{e_0^2}{2,3k_B T \cdot 8\pi\varepsilon_0\varepsilon} \left(\frac{2 \cdot 10^3 N_A e_0^2}{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T} \right)^{1/2} = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}}.$$

Для водных растворов при 298 К константа h равна $0,512 (\text{К}^3 \cdot \text{кг/моль})^{0,5}$.

Уравнение справедливо только до ионной силы, равной 0,01 моль/л. При превышающих эту величину концентрациях наблюдаются существенные отклонения от прямолинейного хода зависимости логарифма среднего ионного коэффициента активности от квадратного корня ионной силы. В разбавленных растворах преобладают силы притяжения между частицами, в более концентрированных растворах, когда расстояние между ионами уменьшается, будут преобладать силы отталкивания.

Во втором приближении авторы теории постарались учесть тот факт, что ионы не являются точечными зарядами, а имеют определенный размер. Уравнение второго приближения:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{h |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}},$$

где a — расстояние наибольшего сближения электрических центров ионов, a — это эмпирический параметр, его нельзя найти теоретически; B — параметр, зависящий от температуры и диэлектрической проницаемости среды.

Для водного раствора при 298 К $B = 3,29 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1} \cdot (\text{кг/моль})^{0,5}$.

В случае расстояния наибольшего сближения, когда $a = 0,304$ нм, можно получить уравнение Гюнтельберга:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{h|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}.$$

Уравнение справедливо, если ионная сила не превышает 0,1 моль/л.

Дальнейшее уточнение теории привело к третьему приближению теории Д — Х:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{h|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + CI,$$

где C — постоянный коэффициент, учитывающий уменьшение диэлектрической проницаемости вблизи иона в результате поляризации дипольных молекул растворителя. Это уравнение справедливо до ионной силы 1 моль/л.

Уравнение Харнеда и Оуэна можно использовать до ионной силы 4 моль/л:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{h|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + CI + DI^2.$$

Е. Кузнецова получила уравнение, позволяющее описать опытные зависимости логарифма среднего ионного коэффициента активности от моляльности вплоть до значений моляльности в несколько m :

$$\ln \gamma_{\pm} = -hm^{1/3} + Bm + Cm^{4/3}.$$

Интересно, что значения коэффициентов активности при очень больших концентрациях тоже могут быть аномально большими. Так, в 21 М растворе гидроксида калия средний ионный коэффициент активности равен 55,4; в 20 М растворе бромистого лития он равен 485, а в 12 М растворе иодистого водорода коэффициент равен 1039. Графические зависимости, получаемые по уравнениям теории Д — Х, представлены на рис. 2.3.

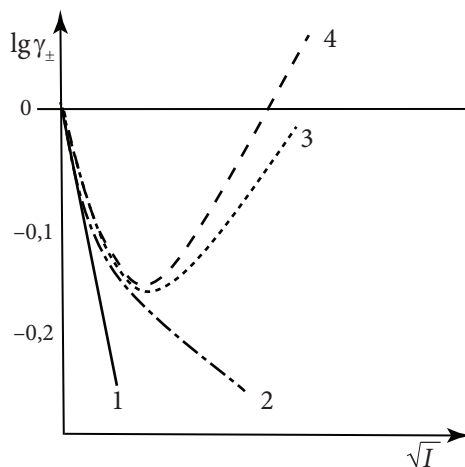


Рис. 2.3. Зависимость среднего ионного коэффициента активности от корня квадратной ионной силы раствора: 1–3 — соответственно первое, второе и третье приближение теории Дебая — Хюккеля; 4 — опытные данные

Анализ рис. 2.3 показывает, что теория Дебая — Хюккеля в основном применима только к разбавленным растворам сильных электролитов. В концентрированных растворах практически все молекулы растворителя будут входить в сольватные оболочки ионов. Кроме того, в концентрированных растворах ионы могут образовывать различные ассоциаты. Но теория широко используется при анализе экспериментальных данных, при изучении электрической проводимости, кинетики химических реакций при участии ионов и электрохимических процессов.

Значение коэффициентов активности будет зависеть от того, в какой концентрационной шкале выражена концентрация. Между собой средние ионные коэффициенты активности в разных шкалах связаны соотношениями:

$$\gamma_{\pm}^c = \gamma_{\pm}^m \frac{m\rho_1^0}{c}; \quad \gamma_{\pm}^N = \gamma_{\pm}^m \left[(1 + (v_+ + v_-)M_1m) \right].$$

Вообще говоря, в разбавленных растворах моляльность и молярность будут примерно равны, значит, и средние ионные коэффициенты активности тоже будут одинаковы: $\gamma_{\pm}^c = \gamma_{\pm}^m$.

2.3. Расчет ионных равновесий

Теоретический материал, касающийся равновесий в простых и сложных по составу ионных системах, многоступенчатой ионизации, графических способов выражения равновесий, подробно рассмотрен в опубликованных ранее изданиях [1–4] и в электронных ресурсах, размещенных на образовательном портале УрФУ [5–9]. Поэтому в данном издании эти вопросы будут рассмотрены довольно кратко, причем некоторые моменты будут объяснены при разборе упражнений для самоконтроля.

Замечено, что равновесия в ионных системах устанавливаются мгновенно. Но концентрация ионов в растворе электролита не всегда будет равна той концентрации, которая была задана при приготовлении раствора.

В растворе сильного электролита, который распадается на ионы практически до конца, нацело, нейтральной формы не будет, а равновесную концентрацию ионов можно найти из стехиометрии электролита. Так, если имеем электролит NaCl концентрации c_0 , то равновесная концентрация ионов натрия и хлоридных ионов будет равна: $[\text{Na}^+] = c_0$, $[\text{Cl}^-] = c_0$. Очевидно, что равновесная концентрация соли $[\text{NaCl}] = 0$. Если рассматривается другой электролит — хлористый кальций, то $[\text{Ca}^{2+}] = c_0$; $[\text{Cl}^-] = 2c_0$.

В растворе слабого электролита равновесие тоже устанавливается мгновенно. Но при этом в растворе останется нейтральная форма электролита, потому что диссоциация неполная. Например, для слабой кислоты НА равновесная концентрация нейтральной формы [НА] будет равна:

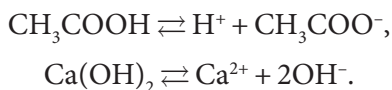
$$[\text{НА}] = c_0 - \Delta c,$$

где Δc — число продиссоциировавших молекул.

Рассмотрим описание ионных равновесий в водных растворах. Оно основано на использовании либо теории кислот и оснований Аррениуса, либо протолитической теории.

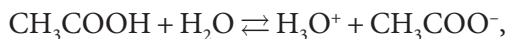
В курсе аналитической химии обычно подробно рассматриваются эти теории, их положительные стороны и недостатки. В связи с этим, чтобы избежать повторов, в нашем курсе мы остановимся лишь на главных моментах, касающихся расчетов с применением обеих теорий.

По теории Аррениуса главной переменной для расчета служит степень электролитической диссоциации α . Согласно опытам Аррениуса и Оствальда, равновесие в водных растворах электролитов можно описать законами химического равновесия. Сам процесс диссоциации записывался во времена жизни создателей теории без участия молекул растворителя:



Более ранняя теория кислот и оснований (теория Аррениуса) применялась при математическом описании равновесия во многих ионных системах, но ее нельзя было применять к неводным растворам, возникали трудности в описании сложных систем: при многоступенчатой ионизации, при наличии нескольких электролитов и т. д.

Протолитическая теория, разработанная Бренстедом и Лоури, учитывала, что диссоциация электролита — это процесс его взаимодействия с молекулами растворителя. Ионные равновесия записывались с учетом растворителя:



да и самому растворителю придавалось в этой теории большое значение. Растворитель в общем виде обозначался SH, он являлся одним из участников протолитической реакции.

Все растворители можно условно разделить на три группы:

— *апротонные растворители*, не обладающие ни кислотными, ни основными свойствами (углеводороды и их галогенопроизводные: бензол, гексан, хлороформ);

— *протофильные растворители*, обладающие только основными свойствами: кетоны (ацетон), простые эфиры (диоксан, диэтиловый эфир), третичные амины (пиридин);

— *амфипротные растворители*, обладающие как кислотными, так и основными свойствами: вода, спирты, карбоновые кислоты, первичные и вторичные амины.

Особенность амфипротных растворителей — способность к передаче протона от одной молекулы растворителя к другой.

Процессы, в которых одна молекула растворителя проявляет свойства кислоты, а другая основания, называются *автопротолизом*.

При описании ионных равновесий по протолитической теории нужно учитывать как минимум две реакции: реакцию непосредственной диссоциации электролита и реакцию автопротолиза растворителя. Очевидно, что одной переменной, степенью электролитической диссоциации, тут не обойтись, поэтому используют плотности глубин соответствующих реакций.

Плюсы протолитической теории: ее можно применять не только к водным растворам, в ней учитывается, что диссоциация вещества на ионы происходит при взаимодействии его с растворителем. Можно математически описать ионные равновесия с учетом автопротолиза растворителя, при многоступенчатой ионизации и т. д.

2.3.1. Особенности расчета ионных равновесий

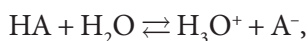
Сравним два подхода к описанию ионных равновесий. Рассмотрим возможные реакции, законы равновесий и балансовые соотношения для компонентов водного раствора слабой кислоты НА, используя для расчета:

- 1) степень диссоциации;
- 2) плотность глубины химической реакции.

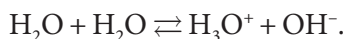
Расчет ионных равновесий представляет собой довольно сложный процесс. Некоторые правила расчета можно просто запомнить и применять каждый раз, когда производится расчет, а другие особенности нужно учитывать только в каком-то конкретном случае.

Первая особенность расчета. В настоящее время считается, что в водном растворе слабой кислоты протекают две реакции:

— ионизация (диссоциация) кислоты:



— автопротолиз растворителя:



Вторая особенность. Обычно рассматриваются разбавленные растворы, поэтому допустимо вместо активностей и термодинамических констант использовать концентрации и концентрационные константы.

Так, равновесие реакции ионизации кислоты описывается законом химического равновесия и следующей константой равновесия:

$$K^c = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}} c_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

В этом уравнении справа стоят равновесные концентрации.

Третья особенность. В разбавленных растворах концентрация воды постоянна в связи с тем, что она гораздо больше концентраций остальных веществ. Эту концентрацию обычно вносят в константу и используют особую константу — константу ионизации (константу диссоциации, константу кислотности):

$$K^c \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}}{[c]} = K_{\text{ион}}^c = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}} [c]}.$$

Реакция автопротолиза описывается законом химического равновесия:

$$K_{\text{H}_2\text{O}}^c = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{OH}^-}}{(c_{\text{H}_2\text{O}})^2}.$$

Используемая при расчетах ионных равновесий константа — ионное произведение воды:

$$K_{\text{H}_2\text{O}}^c \frac{(c_{\text{H}_2\text{O}})^2}{[c]^2} = K_{\text{w}}^c = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{OH}^-}}{[c]^2}.$$

Четвертая особенность. Понимая, что эти константы тоже безразмерны, обычно для упрощения записи размерность концентрации в выражениях констант ионизации и ионного произведения воды опускают:

$$K_{\text{ион}}^c = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]};$$

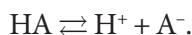
$$K_{\text{w}}^c = c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{OH}^-} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-].$$

В последних двух соотношениях использовано обозначение равновесных концентраций веществ и ионов в виде квадратных скобок с указанием в них

символов веществ или ионов. Такое обозначение равновесных концентраций несколько устарело, но оно довольно наглядно и удобно в случае рассмотрения ионов, у которых в символьном изображении есть и нижние и верхние индексы.

2.3.2. Использование различных переменных для расчета ионного состава

Рассмотрим в качестве переменной степень электролитической диссоциации. В этом случае реакцию автопротолиза не учитываем и рассматриваем только реакцию диссоциации слабой кислоты:



Степень диссоциации — это отношение числа продиссоциировавших молекул и общему числу молекул. При постоянном объеме — это

$$\alpha = \frac{\Delta c}{c_0}.$$

Балансовые соотношения:

— равновесная концентрация ионов водорода и анионов равна:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha c_0;$$

— равновесная концентрация нейтральной формы кислоты (которая не распалась на ионы) равна:

$$[\text{HA}] = c_0 - \alpha c_0.$$

Подстановка балансовых соотношений в закон химического равновесия приводит к формуле

$$K_a^c = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{c_0 \alpha^2}{(1 - \alpha)}.$$

Нужно отметить, что это уравнение эмпирически получил В. Оствальд, подтвердив тем самым тезис о том, что равновесия в растворе электролитов подчиняются законам химического равновесия. Это уравнение называется законом разведения Оствальда. Когда в обиходе химиков не было еще такого понятия, как «концентрация», им приходилось использовать другие величины, характеризующие количественные изменения в растворах. Так, К. Гульдберг и П. Вааге применили термин «действующая масса», а в аналитике того времени использовалось понятие «разбавление раствора».

Для решения этого уравнения относительно степени диссоциации делаем преобразования:

$$K_a^c(1 - \alpha) = c_0 \alpha^2,$$

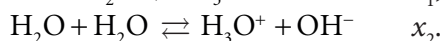
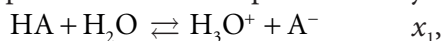
$$c_0 \alpha^2 + K_a^c \alpha - K_a^c = 0,$$

$$\alpha = \frac{-K_a^c + \sqrt{(K_a^c)^2 + 4c_0 K_a^c}}{2c_0}.$$

Учитываем только положительный корень, так как отрицательный корень не имеет физического смысла. Далее можно найти равновесные концентрации всех частиц в растворе:

$$[H^+] = [A^-] = \alpha c_0; \quad [HA] = c_0 - \alpha c_0.$$

Если используются в качестве переменной плотности глубины реакции, то при записи ионных равновесий учитываем обе реакции.



Общий вид балансового соотношения:

$$c_k = c_{k,0} + \sum_r \nu_{kr} x_r,$$

где c_k , $c_{k,0}$ — равновесная и начальная концентрации компонента k ; ν_{kr} — стехиометрический коэффициент компонента k в реакции r ; $x_r = \xi_r/V$ — плотность глубины реакции r .

Балансовые соотношения для рассматриваемых реакций:

$$[H_3O^+] = x_1 + x_2; \quad [A^-] = x_1; \quad [OH^-] = x_2; \quad [HA] = c_0 - x_1.$$

Подстановка этих соотношений в уравнения законов равновесия приводит к следующей системе уравнений:

$$K_a^c = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(x_1 + x_2)x_1}{c_0 - x_1},$$

$$K_w^c = [H_3O^+][OH^-] = (x_1 + x_2)x_2.$$

В случаях, когда вкладом реакции автопротолиза в процесс ионизации какого-либо слабого электролита можно пренебречь, возможны два варианта расчетов. В первом варианте можно преобразовать систему уравнений к виду

$$K_a^c = \frac{x_1^2}{c_0 - x_1},$$

$$K_w^c = x_1 x_2$$

и довольно просто решить эту систему.

Второй вариант расчета заключается в использовании такой количественной характеристики протолитических равновесий, как степень протолиза. Эта величина равна отношению числа частиц, подвергшихся протолизу, к исходному числу частиц.

Так, при протолизе слабой кислоты НА с начальной концентрацией $c_{\text{НА},0}$ степень протолиза будет равна:

$$\alpha_{\text{пр}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_{\text{НА},0}} = \frac{[\text{A}^-]}{c_{\text{НА},0}}.$$

Это выражение справедливо в том случае, если в рассматриваемом растворе нет других кислот или солей с таким же анионом.

Константа кислотности этой кислоты запишется как

$$K_a^c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{НА}]} = \frac{\alpha_{\text{пр}} c_{\text{НА},0} \alpha_{\text{пр}} c_{\text{НА},0}}{(1 - \alpha_{\text{пр}}) c_{\text{НА},0}} = \frac{\alpha_{\text{пр}}^2 c_{\text{НА},0}}{(1 - \alpha_{\text{пр}})}.$$

Таким образом, мы снова получили экспериментальный закон разведения Оствальда, только вместо константы диссоциации используется константа кислотности, а вместо степени электролитической диссоциации применена степень протолиза. Из этого можно сделать вывод о том, что несмотря на то, что уравнения реакций ионных равновесий по теории Аррениуса и протолитической теории имеют разный вид, закон химического равновесия один и тот же. Это позволяет использовать численные значения констант кислотности, приведенные в справочниках и для теории Аррениуса и для протолитической теории.

При решении такого рода систем нужно делать разумные допущения. Сравниваем константы равновесия: обычно $K_a^c \gg K_w^c$, значит, можно предположить, что $x_1 \gg x_2$, тогда система уравнений существенно упрощается:

$$K_a^c = \frac{(x_1)^2}{c_0 - x_1},$$

$$K_w^c = x_1 x_2.$$

Уже из первого уравнения системы можно найти одну плотность глубины реакции:

$$K_a^c (c_0 - x_1) = (x_1)^2,$$

$$(x_1)^2 + K_a^c x_1 - K_a^c c_0 = 0,$$

$$x_1 = \frac{-K_a^c + \sqrt{(K_a^c)^2 + 4c_0 K_a^c}}{2}.$$

А затем из второго уравнения системы находим плотность глубины второй реакции:

$$x_2 = \frac{K_w^c}{x_1}.$$

В теории Аррениуса тоже используются разумные допущения. Например, в законе разведения Оствальда часто пренебрегают величиной степени диссоциации по сравнению с единицей в знаменателе этого закона:

$$K_a^c = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{c_0 \alpha^2}{(1 - \alpha)} = c_0 \alpha^2.$$

Тогда становится очевидной связь между степенью электролитической диссоциации и концентрацией раствора электролита:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a^c}{c_0}}.$$

При постоянной температуре константа кислотности будет величиной постоянной, следовательно, чем меньше концентрация раствора, тем больше степень диссоциации. Кстати, именно из этой формулы, только записанной относительно разбавления (величины, обратно пропорциональной концентрации), и возникло название экспериментального закона, найденного Оствальдом, — закон разбавления Оствальда.

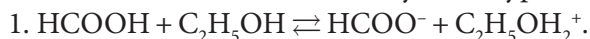
Если растворитель не вода, то используется константа автопротолиза этого растворителя, и для расчета ионных равновесий нужно знать константы ионизации в этом растворителе. Кстати, для неводных растворов тоже справедливо понятие водородного показателя.

Рассмотрим случай, когда нужно узнать ионный состав, получающийся в 0,001 моль/л растворе муравьиной кислоты в этиловом спирте при 298 К

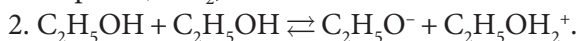
и 1 атм, и величину водородного показателя среды, если константа ионизации муравьиной кислоты в этиловом спирте равна $7,08 \cdot 10^{-10}$, а вкладом реакции автопротолиза этанола можно пренебречь.

Поступаем аналогично рассмотренным ранее способам расчета ионного состава, а именно записываем уравнения ионных равновесий, затем законы этих равновесий и балансовые соотношения для всех частиц в растворе.

Плотность глубины реакции ионизации муравьиной кислоты равна x_1 , эта реакция может быть описана следующим уравнением:



В системе протекает также реакция автопротолиза этанола (плотность глубины реакции x_2):



Закон равновесия для первой реакции:

$$K_a^c = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+]}{[\text{HCOOH}]}.$$

Ионное произведение этанола равно:

$$K_{\text{эт}}^c = [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+].$$

Поскольку вкладом реакции автопротолиза этанола (x_2) можно пренебречь, балансовые соотношения будут иметь вид:

$$[\text{HCOOH}] = c_0 - x_1;$$

$$[\text{HCOO}^-] = x_1;$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+] = x_1.$$

Подстановка балансовых соотношений в закон равновесия приводит к уравнению вида

$$K_a^c = \frac{x_1^2}{c_0 - x_1}.$$

Решение этого уравнения позволяет найти плотность глубины реакции ионизации кислоты:

$$x_1 = 4,21 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Водородный показатель:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+} = -\lg x_1 = 6,37.$$

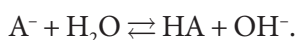
Мы использовали два вида переменных, которые позволяют вычислить концентрации всех частиц в растворах электролитов. Встречается также такая

переменная, как степень гидролиза. Это характеристика ионных равновесий в водных растворах солей, в которых либо катион является катионом слабого основания, либо анион является анионом слабой кислоты, либо оба, и катион и анион, относятся к слабым электролитам. Гидролиз — это реакция обменного взаимодействия между водой и различными соединениями: солями, углеводами, белками, эфирами, жирами и т. д.

Степень гидролиза используется при расчете ионных равновесий способом, аналогичным расчету по теории Аррениуса. Например, имеем водный раствор соли слабой кислоты HA и какого-то сильного основания MeOH . Эта соль MeA , являясь сильным электролитом, при растворении в воде диссоциирует нацело:



Непосредственно реакцией гидролиза является реакция взаимодействия аниона слабой кислоты с водой, протекающая по уравнению



Константа равновесия реакции гидролиза будет равна:

$$K_h^c = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]},$$

где K_h^c — концентрационная константа гидролиза. При записи этой константы учтено, что концентрация воды много больше концентраций остальных ионов и молекул, поэтому ее можно внести в константу, и так же, как и в других случаях, для простоты мы опустили символ концентрации, понимая, что константа гидролиза — величина безразмерная.

Балансовые соотношения тут будут сформированы аналогично таковым в теории Аррениуса:

$$[\text{OH}^-] = [\text{HA}] = c_0 h; \quad [\text{A}^-] = c_0 - c_0 h = c_0 (1 - h).$$

После подстановки балансовых соотношений в выражение константы гидролиза получим

$$K_h^c = \frac{c_0 h^2}{1 - h}.$$

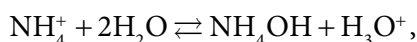
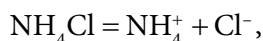
Решив квадратное уравнение, можно вычислить степень гидролиза и концентрации всех частиц в растворе.

При расчете используется равновесная константа химического равновесия — константа гидролиза. Это особая константа равновесия, которая обычно не приводится в справочной литературе и которую легко вычислить, зная

природу соли, подвергающейся гидролизу. Например, для нашего случая это можно сделать так:

$$K_h^c = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w^c}{K_a^c}.$$

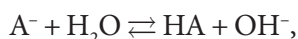
Если гидролизу подвергается соль сильной кислоты (HCl) и слабого основания (NH₄OH), то в этом случае уравнение ионных равновесий и выражение для константы гидролиза, а также способ ее вычисления имеют вид:



$$K_h^c = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]},$$

$$K_h^c = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w^c}{K_b^c}.$$

В протолитической теории известно соотношение между константой кислотности слабой кислоты и константой основности сопряженного с ней основания. Это соотношение позволяет вычислить неизвестные константы равновесия, и в частности константу гидролиза. Например, рассмотрим слабую кислоту HA в водном растворе. Сопряженное с этой кислотой основание — это анион кислоты A⁻. Уравнение протолитического взаимодействия аниона кислоты с растворителем будет иметь вид:



а константа химического равновесия этой реакции (она же константа гидролиза) будет равна:

$$K_b^c = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}.$$

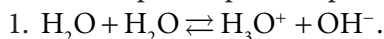
Легко показать, что произведение константы кислотности кислоты на константу основности сопряженного с ней основания (аниона кислоты) равно константе автопротолиза растворителя:

$$K_a^c K_b^c = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = K_w^c.$$

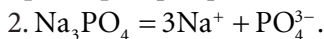
Из полученного соотношения можно заключить, что чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное с этой кислотой основание.

Обычно при рассмотрении многоступенчатого гидролиза соли вторую и последующие ступени гидролиза можно не учитывать в расчете. Покажем это для случая гидролиза такой соли, как натрий фосфорнокислый Na_3PO_4 , представляющей собой соль сильного основания NaOH и слабой трехосновной кислоты H_3PO_4 .

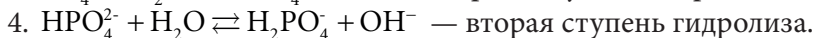
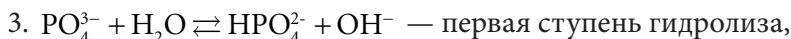
В водном растворе идет реакция автопротолиза воды:



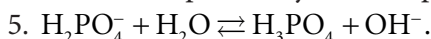
Тринатрийфосфат нацело диссоциирует на ионы:



Анионы подвергаются гидролизу, т. е. вступают в протолитическую реакцию с водой:



Возможна и третья ступень гидролиза:



Для решения вопроса о том, сколько ступеней гидролиза целесообразно принять во внимание, запишем ступенчатую диссоциацию фосфорной кислоты, выражения для констант ионизации по каждой ступени и выражения для констант гидролиза по всем ступеням:

$$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+, \quad K_{a,1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,52 \cdot 10^{-3}.$$

$$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+, \quad K_{a,2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,31 \cdot 10^{-8}.$$

$$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+, \quad K_{a,3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 1,26 \cdot 10^{-12}.$$

$$K_{h,1} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{K_w}{K_{a,3}} = \frac{K_w}{1,26 \cdot 10^{-12}} = 7,9 \cdot 10^{-3}.$$

$$K_{h,2} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a,2}} = \frac{K_w}{6,31 \cdot 10^{-8}} = 1,58 \cdot 10^{-7}.$$

$$K_{h,3} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_w}{K_{a,1}} = \frac{K_w}{7,52 \cdot 10^{-3}} = 1,33 \cdot 10^{-10}.$$

Расчет показывает, что гидролиз по второй ступени (а тем более по третьей ступени) практически не идет. Действительно, в первой ступени гидролиза образуется достаточно большое количество гидроксил-ионов, и они подавляют протекание реакции гидролиза по второй ступени.

Кроме того, следует упомянуть вид концентрации, который часто используется при анализе ионных равновесий, — это долевая концентрация какой-либо формы. Например, если имеем двухосновную слабую кислоту H_2A , то в растворе она будет присутствовать в виде трех форм: непродиссоциировавшей нейтральной формы H_2A , частично продиссоциировавшей формы (т.е. продиссоциировавшей по 1-й ступени) HA^- и полностью ионизированной формы A^{2-} . Доля каждой формы и представляет собой долевую концентрацию. В случае слабых кислот или слабых оснований эта величина будет зависеть от концентрации в растворе ионов гидроксония, т.е. от величины рН. Если рассматривать долевые концентрации комплексных соединений, например, хлоридные комплексы кадмия, то их долевые концентрации будут зависеть от концентрации в растворе лиганда — хлоридных ионов.

2.3.3. Графические методы отображения ионных равновесий

Эти методы связаны с использованием упомянутой ранее концентрации — долевой концентрации частиц. С использованием таких концентраций строятся распределительные диаграммы — графические образы, показывающие зависимость относительного количества той или иной формы электролита от какого-то определенного параметра. В случае распределительных диаграмм в водных растворах кислот или оснований это будет величина рН, если речь идет о комплексообразовании, то параметром будет являться концентрация свободных лигандов.

Формулы для вычисления долевых концентраций имеют довольно сложный вид, обычно их приводят без вывода, иллюстрируя на графиках зависимости, рассчитанные по этим формулам. В данном курсе имеет смысл разобраться физико-химические основы для получения формул долевых концентраций, показать, как они формируются.

Рассмотрим, как получаются выражения для долевых концентраций в случае, например, трехосновной кислоты H_3A . Итак, имеем систему, содержащую воду H_2O и H_3A . Возможно протекание следующих реакций:

- автопротолиз воды: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$;
- ионизации кислоты по первой ступени: $\text{H}_3\text{A} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{A}^-$;
- ионизация кислоты по второй ступени: $\text{H}_2\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HA}^{2-}$;
- ионизация кислоты по третьей ступени: $\text{HA}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^{3-}$.

Уравнения, характеризующие законы ионных равновесий в системе, имеют вид:

$$K_w^c = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-], \quad K_{a,1}^c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}]},$$

$$K_{a,2}^c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}^-]},$$

$$K_{a,3}^c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{3-}]}{[\text{HA}^{2-}]}.$$

Несмотря на то, что равновесие в такой системе устанавливается практически мгновенно, равновесный состав будет отличаться от начального, т. е. мы получим неизвестные концентрации четырех видов частиц:

— молекул кислоты, не подвергшихся ионизации и оставшихся нейтральными (H_3A);

— однозарядного аниона H_2A^- ;

— двухзарядного аниона HA^{2-} ;

— трехзарядного аниона A^{3-} .

Все эти частицы образовались при наступлении равновесия из молекулы кислоты, следовательно, уравнение материального баланса будет таким:

$$c_{\text{H}_3\text{A},0} = [\text{H}_3\text{A}] + [\text{H}_2\text{A}^-] + [\text{HA}^{2-}] + [\text{A}^{3-}].$$

Равновесные концентрации каждой формы части можно выразить из соответствующих законов химического равновесия:

$$[\text{H}_2\text{A}^-] = K_{a,1}^c \frac{[\text{H}_3\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]},$$

$$[\text{HA}^{2-}] = K_{a,2}^c \frac{[\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = K_{a,1}^c K_{a,2}^c \frac{[\text{H}_3\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2},$$

$$[\text{A}^{3-}] = K_{a,3}^c \frac{[\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = K_{a,1}^c K_{a,2}^c K_{a,3}^c \frac{[\text{H}_3\text{A}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}.$$

Если полученные выражения подставить в уравнение материального баланса, то получим уравнение

$$c_{\text{H}_3\text{A},0} = [\text{H}_3\text{A}] \frac{([\text{H}_3\text{O}^+]^3 + K_{a,1}^c [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a,1}^c K_{a,2}^c [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a,1}^c K_{a,2}^c K_{a,3}^c)}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3},$$

в котором уже только две неизвестные величины: равновесная концентрация нейтральных молекул и концентрация ионов гидроксония. Если теперь найти отношение равновесной концентрации нейтральных молекул к общему числу молекул, т. е. отношение $[H_3A]/c_{H_3A,0}$, то, с одной стороны, это отношение можно назвать долевым концентрацией формы H_3A :

$$\alpha_{H_3A} = \frac{[H_3A]}{c_{H_3A,0}},$$

а с другой стороны, это отношение будет зависеть только от одного параметра — концентрации ионов гидроксония:

$$\alpha_{H_3A} = \frac{[H_3O^+]^3}{[H_3O^+]^3 + K_{a,1}^c [H_3O^+]^2 + K_{a,1}^c K_{a,2}^c [H_3O^+] + K_{a,1}^c K_{a,2}^c K_{a,3}^c}.$$

Долевые концентрации различных ионов можно выразить аналогично тому, как это было сделано для нейтральной молекулы, и тогда получим:

$$\alpha_{H_2A^-} = \frac{[H_2A^-]}{c_{H_3A,0}} = \frac{K_{a,1}^c [H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^3 + K_{a,1}^c [H_3O^+]^2 + K_{a,1}^c K_{a,2}^c [H_3O^+] + K_{a,1}^c K_{a,2}^c K_{a,3}^c},$$

$$\alpha_{HA^{2-}} = \frac{[HA^{2-}]}{c_{H_3A,0}} = \frac{K_{a,1}^c K_{a,2}^c [H_3O^+]}{[H_3O^+]^3 + K_{a,1}^c [H_3O^+]^2 + K_{a,1}^c K_{a,2}^c [H_3O^+] + K_{a,1}^c K_{a,2}^c K_{a,3}^c},$$

$$\alpha_{A^{3-}} = \frac{[A^{3-}]}{c_{H_3A,0}} = \frac{K_{a,1}^c K_{a,2}^c K_{a,3}^c}{[H_3O^+]^3 + K_{a,1}^c [H_3O^+]^2 + K_{a,1}^c K_{a,2}^c [H_3O^+] + K_{a,1}^c K_{a,2}^c K_{a,3}^c}.$$

Это формулы для вычисления долевых концентраций разных форм в зависимости от концентрации ионов гидроксония, которую обычно задают с каким-то определенным шагом для того, чтобы затем построить распределительные диаграммы. Причем сами диаграммы строят в зависимости от величины рН. Концентрация каждого вида частиц при любом значении рН может быть найдена как $c_k = \alpha_k c_{H_3A,0}$.

В конце XX в. этот метод очень широко использовался для предварительной оценки существования возможных различных ионных форм. Но, несмотря на явную наглядность и простоту этого метода отображения ионных равновесий, следует отметить его явные недостатки:

— пренебрежение вкладом реакции автопротолиза воды в общий процесс;

— пренебрежение силами взаимодействия между ионами и ионами и молекулами растворителя: ведь активности ионных форм принимают равными их концентрациям;

— не рассматриваются способы экспериментального поддержания той или иной величины рН.

Последнее замечание, наверное, самое существенное. Ведь добавление в раствор сильной кислоты, например, для достижения в растворе слабой кислоты величины $\text{pH} = 2$, несомненно, скажется на равновесии этой слабой кислоты, поскольку мы вводим в систему ионы, участвующие в этом равновесии.

Известны также и другие типы графических способов отображения равновесий: концентрационно-логарифмические диаграммы, диаграммы Пурбе и т. д. О них более подробно нужно читать в специальной литературе.

2.3.4. Константы равновесия процессов в ионных системах

Известно, что соляная кислота в водных растворах диссоциирует нацело, т. е. является сильной кислотой. Но в другом растворителе, например в бензоле, она не диссоциирует совсем, т. е. является слабой кислотой.

Чтобы оценить силу кислот (и оснований), можно воспользоваться термодинамикой. Считается, что константы кислотности (или константы основности) имеют энтальпийную и энтропийную составляющие. С одной стороны, это следует из определительного выражения константы химического равновесия, а с другой — из уравнения, связывающего энергию Гиббса с энтальпией и энтропией реакции:

$$\Delta_r g_a^\circ = -RT \ln K_a^c = \Delta_r h_a^\circ - T \Delta_r s_a^\circ,$$

где $\Delta_r g_a^\circ$, $\Delta_r h_a^\circ$, $\Delta_r s_a^\circ$ — стандартные мольные энергия Гиббса, энтальпия и энтропия реакции ионизации кислоты.

Значение мольной энтальпии реакции ионизации слабой кислоты $\Delta_r h_a^\circ$ обычно отрицательно, мольное изменение энтропии $\Delta_r s_a^\circ$ тоже отрицательно, но, как правило, очень маленькое по величине, поэтому мольное изменение энергии Гиббса $\Delta_r g_a^\circ$ для большинства реакций взаимодействия кислот с растворителем отрицательно.

Практически все константы ионных равновесий: ионное произведение воды, константы ионизации, произведение растворимости, зависят от температуры, и эта зависимость подчиняется уравнению изобары Вант-Гоффа:

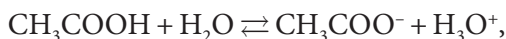
$$\left(\frac{d \ln K_a^c}{dT} \right)_p = \frac{\Delta_r h_a^c}{RT^2}.$$

Но явление сольватации ионов и молекул и наличие множества разного вида взаимодействий между частицами в растворах электролитов приводит к тому, что некоторые температурные зависимости констант ионизации слабых электролитов проходят через максимум (рис. 2.4).

Обычно с повышением температуры константы ионизации возрастают. Температурная зависимость констант ионизации некоторых электролитов и наличие максимума на кривой температурной зависимости может быть объяснено изменением гидратации ионов и неионизированных молекул при изменении температуры.

Равновесие в ионных системах, как и всякое химическое равновесие, сохраняется неизменным, пока определяющие его условия не изменяются. Изменение условий приводит к изменению (смещению) равновесия.

Например, в раствор уксусной кислоты, диссоциирующей по уравнению



добавим какую-либо соль этой кислоты. Очевидно, что при этом увеличится концентрация ацетатных ионов и в соответствии с принципом Ле Шателье — Брауна равновесие будет смещаться влево, т. е. диссоциация кислоты будет замедляться. А если мы добавим в раствор уксусной кислоты гидроксид натрия, имеющего ионы OH^- , которые будут связываться с ионами гидроксония, то равновесие процесса диссоциации будет сдвигаться вправо, и диссоциация будет увеличиваться. Именно на таком явлении основано действие буферных смесей, в частности буфера Вальполя, т. е. системы, состоящей из уксусной

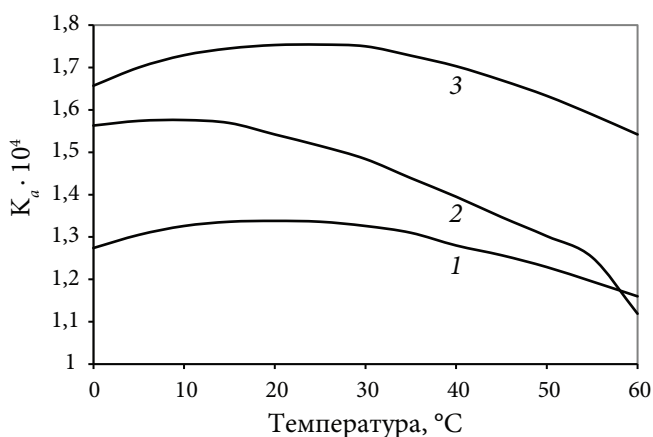
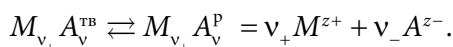


Рис. 2.4. Зависимость констант кислотности некоторых одноосновных кислот в водных растворах от температуры:
1 — пропионовая кислота; 2 — масляная кислота; 3 — уксусная кислота

кислоты, ацетата натрия и воды. При добавлении сильной кислоты протоны, отдаваемые этой кислотой, связываются основанием (ацетатным анионом), а при добавлении сильного основания уксусная кислота отдает ему свои протоны. Это позволяет поддерживать pH в определенных пределах.

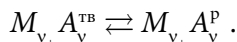
2.3.5. Особенность расчета гетерогенных ионных равновесий

Схематично уравнения равновесий в насыщенном растворе малорастворимого соединения $M_{v_+} A_{v_-}^{TB}$ можно представить в виде



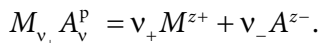
Для лучшего понимания процесса удобно разбить его на две стадии.

Первая стадия. Равновесие между веществом в твердом виде и раствором этого вещества:

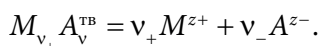


Именно концентрация насыщенного раствора, т. е. то, что при этом равновесии перешло в жидкую фазу, и называется растворимостью малорастворимого соединения и обозначается s .

Вторая стадия. Диссоциация вещества в растворе на ионы, причем ввиду малой концентрации растворенного вещества эта диссоциация практически полная:



Часто запись упрощают, убирая из нее среднее звено:



Константа равновесия этой реакции

$$K_r^a = \frac{(a_{M^{z+}})^{v_+} (a_{A^{z-}})^{v_-}}{a_{M_{v_+} A_{v_-}}} = (a_{M^{z+}})^{v_+} (a_{A^{z-}})^{v_-} = \text{ПР}_{M_{v_+} A_{v_-}}.$$

Для количественной характеристики таких процессов вводят понятие *произведение растворимости* (или, вернее, *произведение активностей*).

Активности (концентрации) ионов в насыщенном растворе малорастворимого соединения могут изменяться лишь таким образом, чтобы их произведение растворимости оставалось постоянным (при постоянной температуре).

Если рассматривается растворимость малорастворимого соединения в воде, то можно принять активности равными концентрации. Но если в раствор до-

бавлен какой-либо сильный электролит, то нужно учитывать коэффициент активности (считать по добавленному электролиту).

Балансовые соотношения и соотношения между произведением растворимости и растворимостью запишем для нескольких типов малорастворимых соединений.

В насыщенном водном растворе симметричного электролита PbCO_3 равновесные концентрации ионов связаны с растворимостью следующими соотношениями:

$$[\text{Pb}^{2+}] = s; \quad [\text{CO}_3^{2-}] = s.$$

Если в этом растворе нет другого сильного электролита, то произведение растворимости можно записать через концентрации, и оно будет равно:

$$\text{ПР}_{\text{PbCO}_3} = [\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = s^2.$$

В насыщенном растворе углекислого серебра Ag_2CO_3 связь между равновесными концентрациями ионов и растворимостью следующая:

$$[\text{Ag}^+] = 2s; \quad [\text{CO}_3^{2-}] = s.$$

Тогда произведение растворимости равно:

$$\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}] = (2s)^2 s = 4s^3.$$

Рассмотрим два варианта водного раствора малорастворимого соединения хлористого свинца PbCl_2 .

Первый вариант: это просто насыщенный водный раствор. В этом случае равновесные концентрации ионов можно выразить через растворимость:

$$[\text{Pb}^{2+}] = s; \quad [\text{Cl}^-] = 2s,$$

а произведение растворимости — через равновесные концентрации:

$$\text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3.$$

Второй вариант: в насыщенный раствор в большом количестве добавлен электролит (не содержащий такие же ионы, как в малорастворимом соединении, например, NaNO_3). При этом изменится ионная сила раствора и уже будет нельзя принять активности ионов Pb^{2+} и Cl^- равными их концентрациям. Нужно будет учесть взаимодействие между ионами и, следовательно, вычислить или найти в справочной литературе средние ионные коэффициенты активности. По сравнению с первым вариантом изменится запись самого закона равновесия:

$$\text{ПР}_{\text{PbCl}_2} = a_{\text{Pb}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2 = [\text{Pb}^{2+}] \gamma_{\pm} ([\text{Cl}^-] \gamma_{\pm})^2 = s(2s)^2 \gamma_{\pm}^3 = 4s^3 \gamma_{\pm}^3.$$

2.4. Применение теории Дебая — Хюккеля для объяснения некоторых явлений, наблюдаемых в растворах слабых электролитов

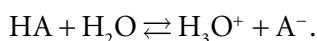
Уточним некоторые понятия, используя положения теории Дебая — Хюккеля. Так, водородный показатель среды равен:

$$\text{pH} = -\lg \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{[a]}.$$

Опустим для простоты запись размерности под логарифмом и учтем предельный закон теории Д — Х:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} - \lg \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = -\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} + h\sqrt{I}.$$

Слабые электролиты, как известно, при растворении в воде диссоциируют не полностью, а частично. Пусть имеется реакция протолитического взаимодействия слабой кислоты НА с водой



Константу равновесия реакции электролитической диссоциации электролита НА следует записать так:

$$K^a = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{НА}} c_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{\gamma_+^c \gamma_-^c}{\gamma_{\text{НА}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Константа равновесия, выраженная через активности, обычно называется *термодинамической*, а константа равновесия, выраженная через концентрации, называется *кажущейся* или *концентрационной*.

По теории Дебая — Хюккеля незаряженные частицы имеют средний ионный коэффициент активности, равный единице. Поэтому $K^a = K^c (\gamma_{\pm}^c)^2$.

Прологарифмируем это соотношение:

$$\lg K^a = \lg K^c - 2h\sqrt{I}.$$

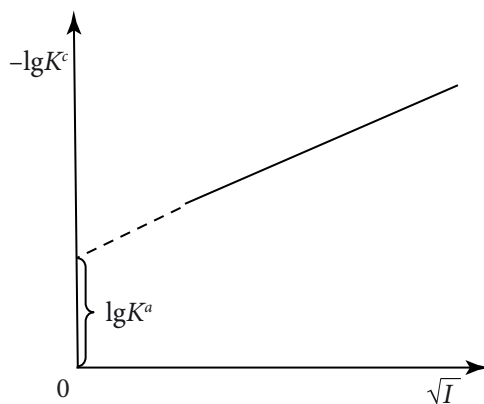


Рис. 2.5. Зависимость отрицательного десятичного логарифма концентрации константы диссоциации слабой кислоты от корня квадратного ионной силы раствора

Из полученного уравнения следует, что десятичный логарифм концентрационной константы равновесия диссоциации слабого электролита будет линейно зависеть от корня квадратного ионной силы раствора электролита (рис. 2.5).

Значит, располагая данными о величине эффективной (концентрационной) константы диссоциации при разных значениях ионной силы растворов, можно экстраполяцией зависимости на ось ординат по отрезку, отсекаемому на этой оси при $\sqrt{I} = 0$, найти величину термодинамической константы диссоциации электролита.

Упражнения для самоконтроля

2.1. Покажите, как влияет природа растворителя на величину среднего ионного коэффициента активности. Подтвердите свой вывод вычислениями.

2.2. Покажите, как влияет температура на величину среднего ионного коэффициента активности ионов в растворах хлористого кальция концентрации 0,001 моль/л и 0,02 моль/л. Результаты подтвердите расчетами и изобразите графически.

2.3. Расскажите о смысле параметра a из уравнения второго приближения теории Дебая — Хюккеля. По справочным данным о величинах средних ионных коэффициентов активности при разных концентрациях раствора электролита определите величину параметра a в уравнении второго приближения теории Дебая — Хюккеля при 298 К.

2.4. Будет ли одинаковым значение водородного показателя в водных растворах солей одно- и двухзамещенного ортофосфата натрия, если растворы одинаковой концентрации?

2.5. Сравните два типа диаграмм, характеризующих состояние ионного равновесия, наблюдаемого в водном растворе уксусной кислоты: распределительную и концентрационно-логарифмическую. Какой диаграммой удобнее пользоваться?

2.6. Не проводя вычислений, попытайтесь теоретически ответить: будет ли изменяться растворимость карбоната серебра в воде при изменении величины pH?

2.7. Как будет изменяться растворимость карбоната меди в воде при изменении величины pH?

2.8. Одним из поводов для критики теории электролитической диссоциации Аррениуса был факт непостоянства константы химического равновесия реакции диссоциации. Действительно, эксперименты по изучению этого явления, проведенные, например, с растворами миндальной кислоты $C_6H_5CH(OH)COOH$, свидетельствуют, что при постоянной температуре с изменением ионной силы раствора величина константы диссоциации меняется.

I , моль/л	0,009	0,024	0,042	0,09	0,12
$K^c \cdot 10^4$	3,88	3,87	3,86	3,84	3,83

Объясните причину такого явления и найдите значение истинной термодинамической константы диссоциации кислоты при этой температуре.

3. ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРИЧЕСТВА В ИОННЫХ СИСТЕМАХ

3.1. Общие понятия

Если в раствор электролита опустить платиновые электроды площадью S на расстоянии l , то под действием внешней разности электрических потенциалов в нем возникает электрический ток. Способность электролита проводить электрический ток называется электропроводностью, количественно она характеризуется величиной, обратной сопротивлению R :

$$\frac{1}{R} = \kappa \frac{S}{l},$$

где κ — удельная электропроводность.

$$\kappa = \frac{l}{RS}.$$

Единица измерения удельной электропроводности $[\kappa] = 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

При описании процессов переноса зарядов в электролитах используют еще эквивалентную электропроводность электролита λ , которую определяют соотношением

$$\lambda = \frac{\kappa}{c_{\text{экв}}},$$

где $c_{\text{экв}} = \nu_i |z_i| c_0$ — эквивалентная концентрация электролита с мольно-объемной концентрацией c_0 . Единица измерения эквивалентной электропроводности

$$[\lambda_i] = \frac{\text{м}^2 \text{А} \cdot \text{с}}{\text{В} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}} = 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Электропроводность электролита зависит от скорости движения каждого иона (V_i), т. е. от расстояния, которое проходит ион в направлении одного из электродов за единицу времени.

Скорость иона, отнесенная к величине напряженности электрического поля ($H = \Delta\phi/l$), называется абсолютной скоростью иона:

$$u_i = \frac{V_i}{H} = \frac{V_i l}{\Delta\phi}.$$

Но чаще свойства иона в растворе характеризуют величиной, которую называют подвижностью или электрической проводимостью иона:

$$\lambda_i = u_i F,$$

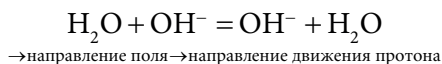
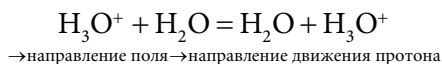
где $F = 96\,500$ Кл/моль — постоянная Фарадея.

Подвижность иона зависит от природы иона, от температуры, а для сильных электролитов — и от концентрации иона.

Для большинства ионов величина подвижности находится в пределах $(20-80) \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Но для двух типов ионов — иона гидроксония и иона гидроксила наблюдаются аномально большие величины подвижностей: так, при 298 К

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 349,8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \text{ и } \lambda_{\text{OH}^-} = 198 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

В водных растворах с этими ионами имеется особый механизм (эстафетный) переноса зарядов через раствор:



Двигутся не сами ионы H_3O^+ и OH^- , а происходит передача протона.

С увеличением температуры увеличивается скорость хаотического движения ионов, но уменьшается вязкость раствора. Второй фактор оказывает большее влияние на скорость движения ионов, и подвижность иона возрастает с ростом температуры.

Существует эмпирическое уравнение

$$\lambda_{i(T)} = \lambda_{i(298)} \left[1 + \alpha (T - 298) \right],$$

причем $\alpha = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_{c_i}$.

Значение α обычно находится в пределах от 0,02 до 0,04, $[\alpha] = 1 \text{ K}^{-1}$.

Общий ток, переносимый всеми видами ионов, равен:

$$I = \sum_i I_i,$$

где I_i — ток, переносимый одним видом ионов.

Число переноса (t_i) характеризует долю количества электричества, переносимую одним видом ионов:

$$t_i = \frac{I_i}{\sum I_i} = \frac{u_i}{\sum u_i}.$$

Для электролита, содержащего два вида ионов, числа переноса равны:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}, \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}.$$

Число переноса зависит от состава раствора. Например, в водном растворе NaCl ($\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) число переноса аниона равно:

$$t_{\text{Cl}^-} = \frac{\lambda_{\text{Cl}^-\infty}}{\lambda_{\text{Cl}^-\infty} + \lambda_{\text{Na}^+\infty}} = \frac{76,35 \cdot 10^{-4}}{76,35 \cdot 10^{-4} + 50,1 \cdot 10^{-4}} = 0,6,$$

а в водном растворе хлористого водорода ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$)

$$t_{\text{Cl}^-} = \frac{\lambda_{\text{Cl}^-\infty}}{\lambda_{\text{Cl}^-\infty} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+\infty}} = \frac{76,35 \cdot 10^{-4}}{76,35 \cdot 10^{-4} + 349,8 \cdot 10^{-4}} = 0,18.$$

3.2. Зависимость удельной и эквивалентной электропроводности электролитов от концентрации и подвижности ионов

Как было показано ранее, удельная электропроводность электролита определяется уравнением

$$\kappa = \frac{l}{RS}.$$

Если в этом уравнении выразить сопротивление по закону Ома через разность электрических потенциалов и силу тока согласно уравнению

$$R = \frac{\Delta\varphi}{I} = \frac{H l}{I},$$

то для удельной электропроводности получим уравнение $\kappa = \frac{I}{HS}$.

Общую силу тока в растворе электролита можно выразить соотношением

$$I = \sum_i I_i = \sum_i F |z_i| c_i V_i S.$$

С учетом последнего уравнения

$$\kappa = \sum_i F |z_i| c_i u_i.$$

В результате получим следующее выражение зависимости удельной электропроводности от концентрации и подвижности ионов:

$$\kappa = \sum_i |z_i| c_i \lambda_i.$$

Если в этом уравнении концентрацию иона выразить через концентрацию растворенного вещества и степень ионизации $c_i = \alpha \nu_i c_0$, то получим уравнение для удельной электропроводности в следующем виде:

$$\kappa = \sum_i \alpha \underbrace{\nu_i c_0}_{c_{\text{ЭКВ}}} |z_i| \lambda_i = \alpha c_{\text{ЭКВ}} \sum_i \lambda_i,$$

а для эквивалентной электропроводности — в виде $\lambda = \alpha \sum_i \lambda_i$.

Для электролита, состоящего только из двух видов ионов, уравнения преобразуются:

$$\kappa = \alpha c_{\text{экв}} (\lambda_+ + \lambda_-),$$

$$\lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-).$$

Если $c_0 \rightarrow 0$, то $\alpha = 1$ и подвижность иона $\lambda_i = \lambda_{i\infty}$ — подвижности иона в предельно разбавленном растворе. Тогда $\lambda_{\infty} = \lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty}$.

Полученное соотношение носит название закона Кольрауша. Этот закон справедлив для всех электролитов (сильных и слабых).

Установим зависимость удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации электролита c_0 . Рассмотрим сильные электролиты, где $\alpha = 1$, $\kappa = c_{\text{экв}} (\lambda_+ + \lambda_-)$. Каждый из сомножителей в этом уравнении зависит от c_0 :

$$c_{\text{экв}} = \nu_i |z_i| c_0.$$

Подвижность ионов λ_i в сильных электролитах уменьшается с увеличением концентрации растворенного вещества за счет усиления взаимодействия между ионами. Поэтому при низких значениях $c_{s,0}$ удельная электропроводность возрастает за счет увеличения $c_{\text{экв}}$, а затем падает за счет уменьшения λ_i . Эквивалентная электропроводность падает с увеличением c_0 (рис. 3.1, сплошные линии).

Рассмотрим зависимости электропроводностей от $c_{s,0}$ в растворах слабых электролитов. От концентрации растворенного вещества зависят $c_{\text{экв}}$ и α . Как

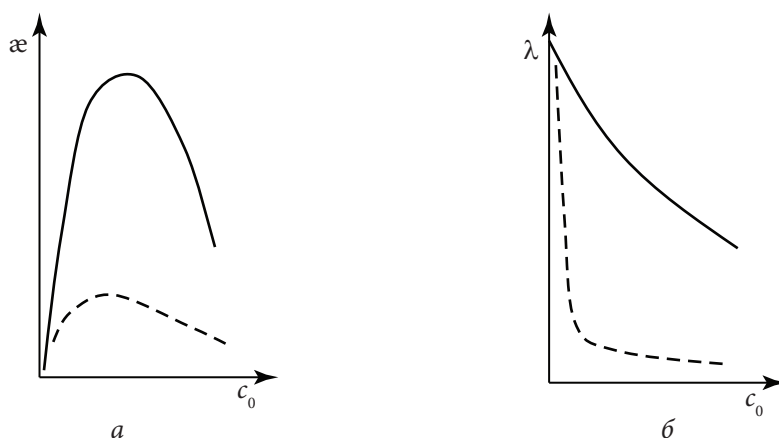


Рис. 3.1. Зависимость удельной (а) и эквивалентной (б) электропроводности растворов электролитов от концентрации: сплошные линии — раствор сильного электролита; пунктирные линии — раствор слабого электролита

уже говорилось, $c_{\text{экв}}$ с увеличением концентрации растворенного вещества возрастает, а степень диссоциации уменьшается. Подвижности ионов в растворах слабых электролитов не зависят от концентрации растворенного вещества, так как ионов в растворе мало и они практически не взаимодействуют друг с другом. Характер зависимостей удельной и эквивалентной электропроводностей слабых электролитов показан на рис. 3.1 (пунктирные линии).

Удельная электропроводность слабых электролитов ниже электропроводности сильных электролитов. Эквивалентная электропроводность слабых электролитов более резко снижается в области больших разбавлений при увеличении концентрации, чем у сильных электролитов. Эквивалентная электропроводность слабого электролита при определенной концентрации определяется уравнением

$$\lambda = \alpha(\lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty}).$$

При $c_0 \rightarrow 0$, т. е. в бесконечно разбавленном растворе, $\lambda_{\infty} = (\lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty})$.

Степень диссоциации может быть найдена по уравнению $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$.

При исследовании электропроводности разбавленных растворов сильных электролитов Кольраушем было эмпирически получено соотношение, связывающее электропроводность раствора с концентрацией.

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - A\sqrt{c},$$

где A — коэффициент, зависящий от природы электролита и от температуры.

Формально это соотношение противоречит взглядам Аррениуса на электропроводность. Это уравнение иногда называют законом квадратного корня. Оно хорошо описывает зависимость мольной электропроводности от концентрации сильных электролитов. В области более высоких концентраций опытные данные лучше описываются уравнением Гхоша, которое называется законом кубического корня:

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - A'\sqrt[3]{c},$$

где A' — эмпирическая константа, зависящая от температуры и природы электролита.

Обработка экспериментальных данных по уравнениям Кольрауша или Гхоша и дальнейшая экстраполяция значений к нулевой концентрации позволит для сильных электролитов найти величину предельной мольной электропроводности (рис. 3.2, линия 1).

Ход зависимости мольной электропроводности для слабых электролитов (рис. 3.2, линия 2) не дает возможности точного определения предельной мольной электропроводности графически, так как зависимость асимптотически приближается к оси. Значение предельных электропроводностей слабых электролитов находят линейной комбинацией подходящих реакций.

Теория, объясняющая изменение электропроводности сильных электролитов с изменением концентрации, была создана Дебаем, Хюккелем и Онзагером в 1926 г. Она основана на модели ионной атмосферы. Ионная атмосфера — это, по сути, сольватная оболочка, которая экранирует электрическое поле центрального иона. Если нет разности потенциалов, т. е. не наложено внешнее электрическое поле, то ионная атмосфера имеет форму шара. В этой сфере заряд противоионов равен заряду центрального иона. Чем больше заряд центрального иона, тем больше радиус ионной атмосферы.

Когда к раствору электролита подключается разность потенциалов, то начинается направленное движение ионов.

Ионная атмосфера влияет на движение ионов, тормозя это движение. Зависимость электропроводности от концентрации является следствием ион-ионного взаимодействия. Наличие ионной атмосферы, которое является одним из основных положений теории Дебая — Хюккеля, обуславливает два эффекта торможения движения центрального иона (рис. 3.3).

Первый эффект называется *электрофоретическим торможением*. Этот эффект связан с тем, что ион под воздействием электрического поля передвигается не в неподвижной среде, а в потоке движущихся ему навстречу противоионов. Фактически этот эффект обусловлен вязкостью растворителя. Следовательно, для учета этого эффекта из предельной подвижности надо вычесть подвижность ионной атмосферы. Эта величина по расчетам получается пропорциональна квадратному корню из концентрации.

Второй эффект называется *релаксационным торможением*. При движении центрального иона ионная атмосфера впереди иона в течение какого-то времени не успевает образоваться, а сзади не успевает разрушиться. То есть

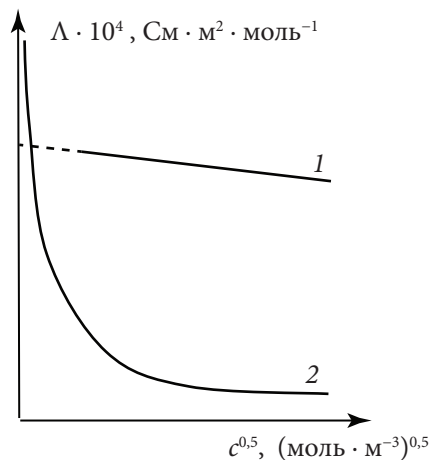


Рис. 3.2. Зависимость мольной электропроводности растворов сильных (1) и слабых (2) электролитов от квадратного корня концентрации

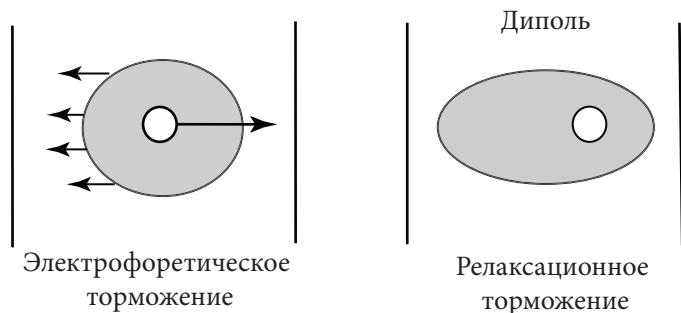


Рис. 3.3. Схематичное изображение электрофоретического и релаксационного эффектов

на центральный ион действует как бы электростатическая возвращающая сила, которая и замедляет его движение. Получается, что релаксационное торможение обусловлено тем, что образование ионной атмосферы и ее разрушение протекает в какое-то время, а не мгновенно. Расчеты показывают, что и это торможение пропорционально квадратному корню из концентрации.

Суммируя, можно записать:

$$\lambda_c = \lambda^0 - (\Delta\lambda_{\text{эл}} + \Delta\lambda_{\text{рел}}),$$

где λ_c — мольная электропроводность раствора при концентрации c ; λ^0 — электропроводность раствора при бесконечном разведении; $\Delta\lambda_{\text{эл}}$, $\Delta\lambda_{\text{рел}}$ — уменьшение электропроводности раствора за счет ион-ионного взаимодействия, т. е. за счет электрофоретического и релаксационного торможения движения ионов.

Для 1,1-валентного электролита справедливо уравнение Онзагера:

$$\lambda_c = \lambda^0 - (A + B\lambda^0)\sqrt{c},$$

где A и B — константы, зависящие от вязкости, диэлектрической проницаемости растворителя и температуры.

$$A = \frac{82,7}{\sqrt{\epsilon T}} \eta;$$

$$B = \frac{8,2 \cdot 10^5}{\sqrt{(\epsilon T)^3}}.$$

Электрическая проводимость сильно зависит от вязкости чистого растворителя. По эмпирическому правилу Вальдена — Писаржевского

$$\lambda_i^0 \eta^0 = \text{const}.$$

Правило будет справедливым, если между ионом и молекулой растворителя отсутствует взаимодействие. Правило хорошо выполняется для больших ионов, размеры которых существенно больше, чем размеры молекул растворителя, а их сольватные оболочки малы. Также правило хорошо выполняется для больших ионов органического происхождения.

3.3. Кондуктометрический метод анализа

Прямой кондуктометрический метод анализа основан на зависимости электропроводности от концентрации $\kappa = \sum_i |z_i| c_i \lambda_i$.

Используя стандартные растворы электролита, строят градуировочный график зависимости электропроводности от концентрации электролита. Затем определяют электропроводность анализируемого раствора и по графику находят его концентрацию. Несмотря на высокую точность и простоту определения, прямой кондуктометрический метод анализа не нашел широкого применения. Это связано с тем, что метод не является специфичным. Ведь измеряемая электропроводность является суммой электропроводностей всех ионов, присутствующих в растворе, поэтому даже малейшие примеси значительно искажают результаты анализа.

Широко применяется в практике химико-аналитических лабораторий кондуктометрическое титрование растворов кислот, солей и их смесей.

Способность проводить электрический ток является одним из важнейших физико-химических свойств водных растворов электролитов. Электропроводность растворов зависит от концентрации и природы присутствующих заряженных частиц. Поэтому измерение электропроводности может быть использовано для количественного определения состава раствора. Кондуктометрическим методом анализа называется метод, основанный на измерении электропроводности растворов. В практике производственных лабораторий кондуктометрия находит применение при анализе различных солевых растворов, определении концентрации кислот и растворов органических соединений.

Если к двум платиновым электродам, помещенным в раствор электролита, приложить разность потенциалов $\Delta\varphi$ от внешнего источника тока, то через раствор потечет ток I , сила которого по закону Ома равна:

$$I = \frac{\Delta\varphi}{R} = \kappa \frac{\Delta\varphi}{l} S,$$

где R — сопротивление раствора, заключенного между электродами; κ — удельная электропроводность раствора (равная обратной величине сопротивления); l — расстояние между электродами; S — площадь поперечного сечения электродов.

Носителем электрических зарядов в растворе электролита выступают ионы разной природы, и фиксируемый прибором ток в цепи является результатом переноса электрических зарядов каждым из них:

$$I = \sum_k I_k,$$

где I_k — ток, обусловленный переносом электрических зарядов частицами вида k . Величину I_k можно найти по формуле

$$I_k = c_k z_k F w_k S,$$

где c_k — плотность числа молей частиц вида k (концентрация); z_k — число элементарных электрических зарядов каждой частицы вида k ; F — мольный электрический заряд, или число Фарадея; w_k — скорость движения частиц вида k в электрическом поле.

С учетом последнего выражения уравнение для вычисления общего тока в растворе электролита имеет вид:

$$I = \sum_k c_k z_k F w_k S.$$

Скорость движения ионов в электрическом поле будет пропорциональна напряженности этого поля, т. е.

$$w_k = u_k \frac{\Delta\phi}{l},$$

где u_k — коэффициент пропорциональности, называемый также абсолютной скоростью частиц вида k . Принято произведение $F u_k$ называть подвижностью частиц вида k в электрическом поле и обозначать λ_k :

$$\lambda_k = F u_k.$$

Теперь можно получить связь между удельной электропроводностью, концентрацией раствора и подвижностью частиц:

$$\kappa = \sum_k c_k z_k \lambda_k.$$

Известно, что подвижности ионов (λ_k) зависят от их концентрации и от концентрации других ионов. Но для разбавленных растворов (с ионной силой до 0,01 моль/л) можно принять, что

$$\lambda_k = \lambda_{k,\infty},$$

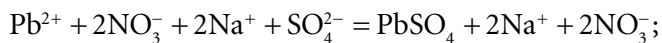
где $\lambda_{k,\infty}$ — подвижность ионов вида k в бесконечно разбавленном растворе, называемая также предельной подвижностью ионов вида k . Величины $\lambda_{k,\infty}$ приводятся в справочниках.

Прямой кондуктометрический метод анализа основан на зависимости электропроводности от концентрации. Используя стандартные растворы электролита, строят градуировочный график зависимости электропроводности от концентрации электролита. Затем определяют электропроводность анализируемого раствора и по графику находят его концентрацию. Несмотря на высокую точность и простоту определения, прямой кондуктометрический метод анализа не нашел широкого применения. Это связано с тем, что метод не является специфичным, ведь измеряемая электропроводность является суммой электропроводностей всех ионов, присутствующих в растворе, поэтому даже малейшие примеси значительно искажают результаты анализа.

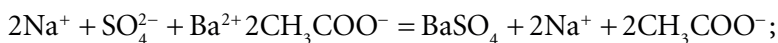
Широко применяется в практике химико-аналитических лабораторий кондуктометрическое титрование растворов кислот, солей и их смесей. При сливании двух электролитов в результате протекающих между ними химических реакций изменяется ионный состав раствора и его электропроводность. Поэтому измерением электропроводности можно определять эквивалентную точку в процессе титрования, если имеется заметное различие электропроводностей исходного раствора и продукта реакции. С этой целью строят график зависимости электропроводности от количества добавляемого титранта. Точка резкого изгиба на этом графике соответствует точке эквивалентности.

Кондуктометрическое титрование нашло применение при определении точки эквивалентности в реакциях осаждения, например:

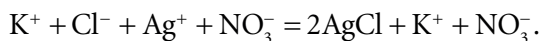
- 1) титрование соли свинца раствором сульфата натрия:



- 2) титрование раствора сульфата натрия раствором ацетата бария:



- 3) титрование раствора азотнокислого серебра раствором хлористого калия:



Кроме того, кондуктометрическое титрование широко используется в реакциях нейтрализации, а также в реакциях замещения и комплексообразования. По мере протекания всех этих реакций меняется природа определяющих электропроводность ионов.

Рассмотрим некоторые общие закономерности на примере титрования раствора электролита AB раствором электролита CD , зная, что ионы A^+ и D^- , образующиеся при диссоциации электролитов AB и CD , связываются в мало-диссоциированное соединение AD , т. е. протекают следующие реакции:

1. $AB = A^+ + B^-$;
2. $CD = C^+ + D^-$;
3. $A^+ + B^- + C^+ + D^- = AD + B^- + C^+$.

Электропроводность раствора в процессе титрования будет изменяться, так как:

- 1) ион A^+ , имеющий подвижность λ_{A^+} , будет замещаться ионом C^+ , имеющим подвижность λ_{C^+} ;
- 2) степень диссоциации электролитов AB , CD и CB изменяется в процессе титрования;
- 3) изменяется суммарный объем раствора, так как происходит прибавление раствора электролита CD .

Одновременное влияние этих факторов на величину электропроводности выразить математически довольно сложно. Но в некоторых простейших случаях, например, если электролиты AB , CD и CB диссоциированы полностью, а AD является практически недиссоциированным или малорастворимым соединением, можно показать, что изменение удельной электропроводности в зависимости от объема прибавляемого реагента будет выражено в виде прямых линий, пересекающихся в эквивалентной точке.

Согласно принятым нами допущениям, ионы D^- при добавлении к раствору электролита AB раствора электролита CD сразу связываются с ионами A^+ , образуя AD , поэтому до достижения точки эквивалентности в растворе электропроводность определяется ионами A^+ , B^- и C^+ и может быть выражена следующим образом:

$$\kappa_1 = \lambda_{A^+} c_{A^+} + \lambda_{B^-} c_{B^-} + \lambda_{C^+} c_{C^+}.$$

После точки эквивалентности в растворе не останется ионов A^+ (все они будут связаны с D^- в соединении AD) и величина удельной электропроводности на участке после точки эквивалентности κ_2 может быть найдена по формуле

$$\kappa_2 = \lambda_{B^-} c_{B^-} + \lambda_{C^+} c_{C^+} + \lambda_{D^-} c_{D^-}.$$

Плотность числа молей ионов c_{A^+} , c_{B^-} , c_{C^+} , c_{D^-} в процессе титрования можно определить по формулам:

$$c_{A^+} = \frac{c_{AB,0} \cdot V_{\text{пр}} - c_{CD,0} \cdot V}{V_{\text{пр}} + V}; \quad c_{B^-} = \frac{c_{AB,0} \cdot V_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}} + V};$$

$$c_{C^+} = \frac{c_{CD,0} \cdot V}{V_{\text{пр}} + V}; \quad c_{D^-} = \frac{c_{CD,0} \cdot V - c_{AB,0} \cdot V_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}} + V},$$

где $c_{AB,0}$ и $c_{CD,0}$ — это начальные концентрация растворов AB и CD ; V_0 — начальный объем раствора, т. е. объем раствора AB , взятый для титрования; V — объем раствора CD , пошедший на титрование.

После некоторых преобразований получим:

$$\kappa_1 = \frac{c_{AB,0} V_0}{V_0 + V} (\lambda_{A^+} + \lambda_{B^-}) + \frac{c_{CD,0} V}{V_0 + V} (\lambda_{C^+} - \lambda_{A^+});$$

$$\kappa_2 = \frac{c_{AB,0} V_0}{V_0 + V} (\lambda_{B^-} - \lambda_{D^-}) + \frac{c_{CD,0} V}{V_0 + V} (\lambda_{C^+} + \lambda_{D^-}).$$

Два последних уравнения выражают зависимость удельной электропроводности раствора κ от объема добавленного титранта до (κ_1) и после (κ_2) точки эквивалентности и являются уравнениями кривых, так как переменная V входит и в числитель и в знаменатель.

Эквивалентную точку находят путем экстраполяции обеих линий до их пересечения. Обычно условия титрования выбирают такими, чтобы начальный объем раствора был гораздо больше, чем объем добавленного титранта, $V_0 \gg V$. Тогда в знаменателе уравнений, характеризующих зависимость удельной электропроводности от объема добавленного титранта, величиной V можно пренебречь. И уравнения преобразуются к следующему виду:

$$\kappa_1 = c_{AB,0} (\lambda_{A^+} + \lambda_{B^-}) + \frac{c_{CD,0} V}{V_0} (\lambda_{C^+} - \lambda_{A^+});$$

$$\kappa_2 = c_{AB,0} (\lambda_{B^-} - \lambda_{D^-}) + \frac{c_{CD,0} V}{V_0} (\lambda_{C^+} + \lambda_{D^-}).$$

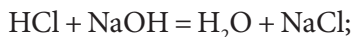
В каждом из этих уравнений первые слагаемые постоянны для титрования и не зависят от объема добавленного титранта. В целом уравнения представляют собой прямые линии в координатах $\kappa = f(V)$.

Величины $\frac{c_{CD,0}}{V_0}(\lambda_{C^+} - \lambda_{A^+})$ и $\frac{c_{CD,0}}{V_0}(\lambda_{C^+} + \lambda_{D^-})$ равны угловым коэффициен-

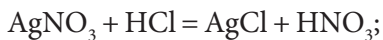
там левой и правой ветви кривой кондуктометрического титрования. Величина коэффициентов зависит от концентрации раствора-титранта и от начального объема раствора, взятого для кондуктометрического титрования. Но также она во многом зависит от предельных подвижностей ионов. Точность определения точки пересечения прямых на графике зависимости удельной электропроводности от количества титранта зависит от подвижностей ионов и от концентрации титранта. Чем больше $c_{CD,0}$ и чем сильнее различаются подвижности ионов C^+ и A^+ , тем более круче будут расположены ветви кривой кондуктометрического титрования и тем более точно будет определена точка эквивалентности.

Рассмотрим в качестве примера, как будут расположены ветви кривых кондуктометрического титрования в трех конкретных случаях:

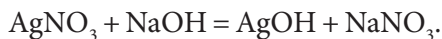
1) титрование сильной кислоты раствором щелочи:



2) титрование соли раствором сильной кислоты:



3) титрование соли раствором щелочи:



Для того чтобы оценить возможность применения кондуктометрического титрования для этих реакций, рассчитаем величины угловых коэффициентов ветвей титрования, используя справочные данные о подвижностях ионов, участвующих в реакциях.

Примем, что $V_0 = 0,2 \text{ м}^3$; $c_{AB,0} = 10 \text{ моль/м}^3$; $c_{CD,0} = 100 \text{ моль/м}^3$.

Предельные подвижности ионов при 298 К равны, Ом/(м² · моль):

Ион	H_3O^+	OH^-	Ag^+	Na^+	NO_3^-	Cl^-
$\lambda_{i,\infty}$	0,03498	0,01983	0,00619	0,00501	0,00715	0,00764

Оценим угловые коэффициенты для трех реакций.

Для первой реакции: вещество AB — это HCl ; вещество CD — это NaOH . Угловой коэффициент левой ветви кривой кондуктометрического титрования равен:

$$\frac{c_{CD,0}}{V_0}(\lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}) = \frac{100}{0,2}(50,1 - 349,8) \cdot 10^{-4} = -14,985 \text{ Ом/м}^8.$$

Угловой коэффициент правой ветви кривой кондуктометрического титрования равен:

$$\frac{c_{CD,0}}{V_0}(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) = \frac{100}{0,2}(50,1 + 198,3) \cdot 10^{-4} = 12,42 \text{ Ом/м}^8.$$

Для второй реакции: вещество AB — это AgNO_3 ; вещество CD — это HCl . Угловой коэффициент левой ветви кривой кондуктометрического титрования равен:

$$\frac{c_{CD,0}}{V_0}(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} - \lambda_{\text{Ag}^+}) = \frac{100}{0,2}(349,8 - 61,9) \cdot 10^{-4} = 14,395 \text{ Ом/м}^8.$$

Угловой коэффициент правой ветви кривой кондуктометрического титрования равен:

$$\frac{c_{CD,0}}{V_0}(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) = \frac{100}{0,2}(349,8 + 76,4) \cdot 10^{-4} = 21,310 \text{ Ом/м}^8.$$

Для третьей реакции: вещество AB — это AgNO_3 ; вещество CD — это NaOH . Угловой коэффициент левой ветви кривой кондуктометрического титрования равен:

$$\frac{c_{CD,0}}{V_0}(\lambda_{\text{Na}^+} - \lambda_{\text{Ag}^+}) = \frac{100}{0,2}(50,1 - 61,9) \cdot 10^{-4} = -0,59 \text{ Ом/м}^8.$$

Угловой коэффициент правой ветви кривой кондуктометрического титрования равен:

$$\frac{c_{CD,0}}{V_0}(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) = \frac{100}{0,2}(50,1 + 198,3) \cdot 10^{-4} = 12,420 \text{ Ом/м}^8.$$

Если условно проиллюстрировать ход кривых кондуктометрического титрования для всех этих реакций, взяв одинаковую для всех кривых величину

$\frac{c_{CD,0}}{V_0}$, то получим зависимости, изображенные на рис. 3.4.

Анализ рис. 3.4 подтверждает сделанный ранее вывод о необходимости значительного различия между подвижностями ионов, формирующих электропроводность. Так, кривая 2 имеет трудноопределяемую точку эквивалентности.

Рассмотрим кондуктометрическое титрование сильной кислоты щелочью более подробно. Если слить два разных электролита, имеющих разную концентрацию, то:

- произойдет разбавление раствора каждого электролита;
- изменится электропроводность получаемого раствора по сравнению с электропроводностями исходных растворов.

Но если при сливании двух электролитов возможна химическая реакция, то будет меняться ионный состав раствора. Это тоже внесет свой вклад в изменение электропроводности. Замечено, что измерением и фиксированием результатов по электропроводности в зависимости от количества прибавленного электролита можно определять эквивалентную точку в процессе титрования. При этом должно быть довольно существенное различие между электропроводностью исходного раствора и электропроводностью получаемого раствора. Проводя опыт, строят график зависимости электропроводности от количества добавляемого титранта (рис. 3.5). Зависимость удельной электропроводности от объема добавленного титранта называется *кривой кондуктометрического титрования*. Точка резкого изгиба на этом графике определяется графически и соответствует точке эквивалентности $V_{\text{экв}}$.

Неизвестную концентрацию титруемого раствора c_x находят из соотношения

$$c_x = \frac{c_{\text{титр}} V_{\text{экв}} v_x}{v_{\text{титр}} V_{\text{пр}}},$$

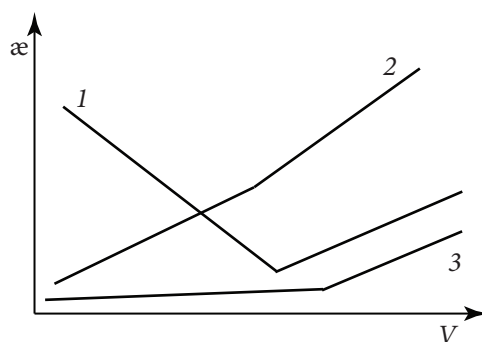


Рис. 3.4. Кривые кондуктометрического титрования для реакций:
1 — $\text{HCl} + \text{NaOH}$; 2 — $\text{AgNO}_3 + \text{HCl}$;
3 — $\text{AgNO}_3 + \text{NaOH}$

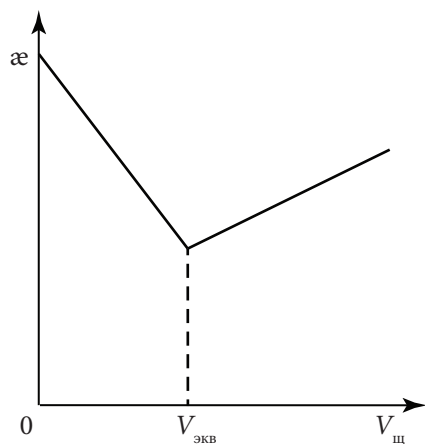


Рис. 3.5. Кривая кондуктометрического титрования сильной кислоты щелочью

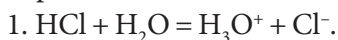
где $V_{\text{пр}}$ — объем пробы; $c_{\text{титр}}$ — концентрация раствора-титранта; $v_x, v_{\text{титр}}$ — стехиометрические коэффициенты титруемого раствора и раствора титранта в реакции, которую можно представить как



Обычно кондуктометрическое титрование проводят в разбавленных растворах. В связи с этим можно принять, что подвижности ионов при титровании не изменяются и равны их значениям в предельно разбавленных растворах, т. е. $\lambda_i = \lambda_{i,\infty}$. При титровании стараются использовать довольно большую концентрацию титранта, чтобы не принимать во внимание разбавление раствора.

Кривую кондуктометрического титрования можно не только получить графически, но и вывести теоретически, исходя из характеристик процесса электропроводности.

До начала титрования водного раствора соляной кислоты в нем имеет место реакция:



Плотность глубины этой реакции $x_1 = c_{\text{HCl},0}$, где $c_{\text{HCl},0}$ — исходная концентрация кислоты. Реакцию автопротолиза растворителя не учитываем.

Когда титрование начинается, то возникает вторая реакция:



Плотность глубины второй реакции обозначим x_2 . Очевидно, что плотность глубины этой реакции равна:

$$x_2 = \frac{c_{\text{щ}}^{\text{титр}} V_{\text{щ}}}{V_{\text{пр}}},$$

где $V_{\text{пр}}$ — объем пробы, т. е. то количество кислоты, которое было добавлено в систему для определения концентрации раствора; $c_{\text{щ}}^{\text{титр}} = c_{\text{NaOH},0}$ — концентрация щелочи в растворе-титранте.

В любой момент титрования (до точки эквивалентности) удельная электропроводность равна:

$$\kappa = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + c_{\text{Cl}^-} \lambda_{\text{Cl}^-} + c_{\text{Na}^+} \lambda_{\text{Na}^+}.$$

В это уравнение входят те концентрации ионов, которые наблюдаются в данный момент титрования. Запишем балансовые уравнения для ионов:

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = x_1 - x_2 = c_{\text{HCl},0} - x_2; \quad c_{\text{Cl}^-} = x_1 = c_{\text{HCl},0}; \quad c_{\text{Na}^+} = x_2.$$

$$\kappa = (c_{\text{HCl},0} - x_2) \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + c_{\text{HCl},0} \lambda_{\text{Cl}^-} + x_2 \lambda_{\text{Na}^+}.$$

После преобразования получим уравнение левой части кривой кондуктометрического титрования, т. е. уравнение зависимости удельной электропроводности раствора до точки эквивалентности (κ_1) от объема добавленной щелочи:

$$\kappa_1 = c_{\text{HCl},0} \left(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} \right) - \left(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} - \lambda_{\text{Na}^+} \right) \frac{c_{\text{щ}}^{\text{титр}} V_{\text{щ}}}{V_{\text{пр}}}.$$

В полученном уравнении первое слагаемое справа — это удельная электропроводность исследуемого раствора в начальный момент (до титрования) $\kappa_{\text{HCl},0}$:

$$\kappa_1 = \kappa_{\text{HCl},0} - \left(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} - \lambda_{\text{Na}^+} \right) \frac{c_{\text{щ}}^{\text{титр}} V_{\text{щ}}}{V_{\text{пр}}}.$$

Из анализа этого уравнения видно, что удельная электропроводность раствора с ростом количества добавленной щелочи будет линейно уменьшаться. Скорость уменьшения может быть охарактеризована угловым коэффициентом прямой, который пропорционален разности в предельных подвижностях иона гидроксония и натрия ($\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} - \lambda_{\text{Na}^+}$).

Когда в растворе оттитрована вся кислота, т. е. в точке эквивалентности плотность глубины второй реакции равна:

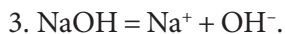
$$x_2 = c_{\text{HCl},0} = \frac{c_{\text{щ}}^{\text{титр}}}{V_{\text{пр}}} V_{\text{эkv}},$$

а электропроводность равна:

$$\kappa_{\text{эkv}} = (c_{\text{HCl},0} - c_{\text{HCl},0}) \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + c_{\text{HCl},0} \lambda_{\text{Cl}^-} + x_2 \lambda_{\text{Na}^+},$$

$$\kappa_{\text{эkv}} = c_{\text{HCl},0} (\lambda_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{Na}^+}).$$

Добавление NaOH в растворе, в котором уже нет ионов гидроксония (т. е. после точки эквивалентности), приводит к накоплению в растворе свободных ионов OH^- . Можно считать, что протекает следующая реакция:



Плотность глубины этой реакции (x_3) рассчитывается по объему щелочи (после точки эквивалентности):

$$x_3 = \frac{c_{\text{щ}}^{\text{титр}}}{V_{\text{пр}}} (V_{\text{щ}} - V_{\text{эkv}}).$$

Удельная электропроводность раствора после точки эквивалентности κ_2 складывается как сумма удельной электропроводности в точке эквивалентности и вклада в электропроводность, вносимого добавляемой при титровании щелочью:

$$\kappa_2 = \kappa_{\text{экв}} + (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) x_3.$$

Этот вклад можно учесть по результатам титрования, т. е.

$$\kappa_2 = \kappa_{\text{экв}} + (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) \frac{c_{\text{щ}}^{\text{титр}}}{V_{\text{пр}}} (V_{\text{щ}} - V_{\text{экв}}).$$

Полученное уравнение характеризует рост удельной электропроводности раствора после точки эквивалентности. Это линейное возрастание, скорость роста зависит от суммы предельных подвижностей иона натрия и гидроксильного иона $\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}$.

Точка пересечения этих линейных участков $\kappa_1 = f(V_{\text{щ}})$ и $\kappa_2 = f(V_{\text{щ}})$ является точкой эквивалентности.

При титровании слабой кислоты, например уксусной НАс, щелочью вид кривой кондуктометрического титрования будет другой, чем было в случае титрования сильной кислоты щелочью (рис. 3.6).

В водном растворе слабой кислоты до титрования ее щелочью присутствует некоторое количество ионов гидроксония. Если кислота не слишком слабая, то формально самое начало кривой кондуктометрического титрования должно быть похоже на левую ветвь кривой титрования сильной кислоты, т. е. при добавлении щелочи удельная электропроводность будет уменьшаться. Но если кислота очень слабая, то количество ионов гидроксония очень мало (их просто нет), и тогда добавление щелочи будет увеличивать удельную электропроводность раствора κ_1 .

Увеличение электропроводности раствора при добавлении щелочи, например КОН, к слабой кислоте НАс будет происходить за счет накопления ионов в растворе при протекании реакции

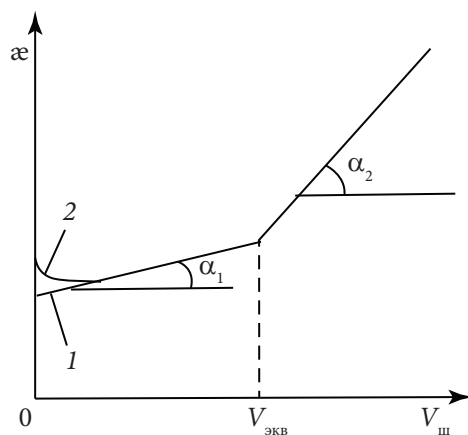
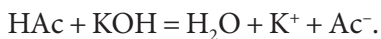


Рис. 3.6. Кондуктометрическое титрование слабой кислоты щелочью: 1 — кислота относится к очень слабым; 2 — кислота средней силы

До точки эквивалентности все добавленные гидроксильные ионы связываются с катионом слабой кислоты. Удельную электропроводность раствора до точки эквивалентности создают вклады, вносимые катионом щелочи и анионом слабой кислоты:

$$\kappa_1 = c_{\text{Ac}^-} \lambda_{\text{Ac}^-} + c_{\text{K}^+} \lambda_{\text{K}^+} = x (\lambda_{\text{Ac}^-} + \lambda_{\text{K}^+}).$$

Зная, как связана плотность глубины реакции с результатами титрования, получим уравнение зависимости удельной электропроводности от количества добавленного титранта, т. е. уравнение левой ветви кривой кондуктометрического титрования:

$$\kappa_1 = \frac{c_{\text{щ}}^{\text{титр}}}{V_{\text{пр}}} (\lambda_{\text{Ac}^-} + \lambda_{\text{K}^+}) V_{\text{щ}}.$$

Удельная электропроводность раствора постепенно линейно возрастает с увеличением объема добавленной щелочи.

В точке эквивалентности вся слабая кислота нейтрализована щелочью:

$$\kappa_{\text{эkv}} = (\lambda_{\text{Ac}^-} + \lambda_{\text{K}^+}) \frac{c_{\text{щ}}^{\text{титр}}}{V_{\text{пр}}} V_{\text{эkv}}.$$

После точки эквивалентности в растворе появляются свободные ионы OH^- и дополнительное количество ионов K^+ . Удельная электропроводность после точки эквивалентности равна:

$$\kappa_2 = \kappa_{\text{эkv}} + (\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) \frac{c_{\text{щ}}^{\text{титр}}}{V_{\text{пр}}} (V_{\text{щ}} - V_{\text{эkv}}).$$

Уравнения $\kappa_1 = f(V_{\text{щ}})$ и $\kappa_2 = f(V_{\text{щ}})$ представляют собой два линейных участка кривой кондуктометрического титрования водного раствора слабой одноосновной кислоты щелочью.

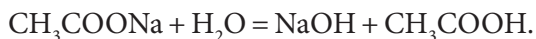
Угловые коэффициенты уравнений левой и правой ветвей кондуктометрического титрования приблизительно равны:

$$\text{tg} \alpha_1 \approx (\lambda_{\text{Ac}^-} + \lambda_{\text{K}^+}), \text{ а } \text{tg} \alpha_2 \approx (\lambda_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{K}^+}).$$

Но раз $\lambda_{\text{OH}^-} > \lambda_{\text{K}^+}$, то $\text{tg} \alpha_2 > \text{tg} \alpha_1$.

При титровании очень слабых кислот вблизи точки эквивалентности линейная зависимость $\kappa_1 = f(V_{\text{щ}})$ может нарушаться из-за гидролиза аниона кислоты. Точку эквивалентности следует находить как точку пересечения линейных участков кривой титрования.

Вообще говоря, при титровании слабых кислот сильным основанием (или слабого основания сильной кислотой) ход кривой кондуктометрического титрования искажается гидролизом соли, образующейся при титровании. Например, титрование уксусной кислоты едким натром идет по уравнению



При этом малоподвижный ион CH_3COO^- ($\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 40,9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$) заменяется сильноподвижным ионом OH^- ($\lambda_{\text{OH}^-} = 198,3 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$), и вблизи точки эквивалентности электропроводность раствора несколько возрастает. Не получается явного излома. В этом случае точку эквивалентности находят на пересечении линейных участков.

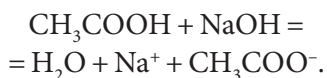
Совершенно другой вид кривой кондуктометрического титрования наблюдается, если в растворе присутствуют и слабая кислота и сильная (рис. 3.7).

Пусть это будут уксусная кислота HAc и соляная кислота HCl . Диссоциация уксусной кислоты в присутствии соляной кислоты будет затруднена, и можно сказать, что слабая кислота будет находиться в растворе в молекулярной форме. При титровании поэтому сначала будут нейтрализоваться ионы гидроксония, образовавшиеся при диссоциации соляной кислоты. Уравнение кривой кондуктометрического титрования смеси кислот щелочью (пусть это будет NaOH) на этом участке будет аналогичным тому, что рассмотрено ранее:

$$\kappa_1 = \kappa_{\text{HCl},0} - \left(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} - \lambda_{\text{Na}^+} \right) \frac{c_{\text{щ}}^{\text{титр}} V_{\text{щ}}}{V_{\text{пр}}}.$$

Так как количество подвижных ионов гидроксония будет при титровании постепенно уменьшаться, то и значение электропроводности тоже будет падать (рис. 3.7, участок 1).

Когда вся соляная кислота будет нейтрализована, со щелочью начинает взаимодействовать слабая уксусная кислота:



Добавляемые гидроксильные ионы будут взаимодействовать с ионами гидроксония из слабой кислоты, образуя

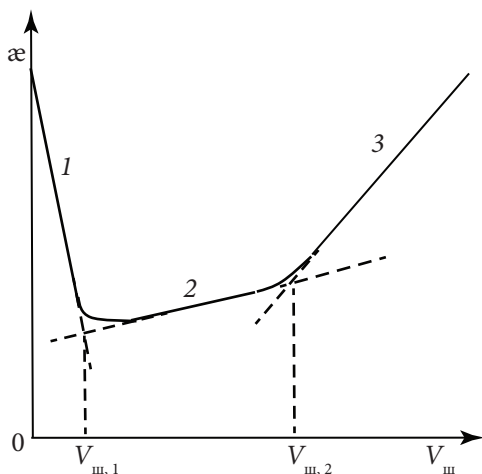


Рис. 3.7. Вид кривой кондуктометрического титрования смеси кислот щелочью: 1 — титрование HCl ; 2 — титрование CH_3COOH ; 3 — увеличение κ за счет избытка ионов OH^-

воду, а в системе постепенно будут накапливаться ионы натрия и ацетатные ионы. Эти ионы не обладают такой аномальной подвижностью, как ионы гидроксония и гидроксила, поэтому скорость увеличения удельной электропроводности и угловой коэффициент второго участка будут небольшими (рис. 3.7, линия 2).

Гораздо больше будет скорость роста удельной электропроводности на третьем участке, когда все ионы гидроксония (и из сильной кислоты, и из слабой кислоты) будут нейтрализованы. Тогда добавление щелочи будет вести к накоплению подвижных ионов гидроксила в системе.

$$\kappa_3 = \kappa_{\text{экв}} + (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) \frac{c_{\text{щ}}^{\text{титр}}}{V_{\text{пр}}} (V_{\text{щ}} - V_{\text{экв}}).$$

Получается, что кривая кондуктометрического титрования состоит из трех линейных участков: 1 — титрование HCl; 2 — титрование CH₃COOH; 3 — увеличение κ за счет избытка ионов OH⁻.

Точки эквивалентности находятся как точки пересечения линейных участков кривой титрования. Концентрации кислот рассчитывают по уравнениям

$$c_{\text{HCl},0} = \frac{c_{\text{щ}}^{\text{титр}} V_{\text{щ},1}}{V_{\text{пр}}} \quad \text{и} \quad c_{\text{CH}_3\text{COOH},0} = \frac{c_{\text{щ}}^{\text{титр}} (V_{\text{щ},2} - V_{\text{щ},1})}{V_{\text{пр}}}.$$

Кроме рассмотренных, для аналитических и физико-химических целей имеют значения следующие виды кондуктометрического титрования:

а) титрование смеси сильной кислоты и соли щелочью, если катион соли образует малорастворимое основание;

б) титрование соли сильного основания и слабой кислоты сильной кислотой;

в) титрование соли слабого основания и сильной кислоты щелочью;

г) титрование с образованием осадков малорастворимых солей.

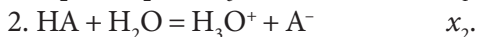
Главное условие использования кондуктометрического титрования заключается в том, что при проведении титрования в разбавленных растворах, когда $\lambda_i = \lambda_{i,\infty}$, в результате реакции, протекающей при титровании, должен значительно меняться ионный состав системы, причем желательно, чтобы это изменение было связано с наличием в системе подвижных ионов гидроксония и гидроксила.

3.4. Кондуктометрическое определение констант ионизации

Еще один важный аспект применения кондуктометрии — возможность определения констант ионизации слабых кислот и слабых оснований.

Рассмотрим, как можно из данных кондуктометрии определить константу ионизации слабой кислоты НА.

В водном растворе слабой кислоты протекают следующие реакции:



Составим балансовые уравнения для компонентов этих реакций:

$$c_{\text{HA}} = c_{\text{HA},0} - x_2;$$

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = x_1 + x_2;$$

$$c_{\text{OH}^-} = x_1;$$

$$c_{\text{A}^-} = x_2.$$

Уравнения законов, характеризующих ионные равновесия в такой системе, имеют вид:

$$K_w^c = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{OH}^-}}{[c]^2} = \frac{(x_1 + x_2)x_1}{[c]^2};$$

$$K_a^c = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}[c]} = \frac{x_2(x_1 + x_2)}{(c_{\text{HA},0} - x_2)[c]}.$$

Анализ проводят в разбавленных растворах, поэтому подвижность ионов можно принять равной их предельным подвижностям $\lambda_i = \lambda_{i\infty}$.

Удельная электропроводность исследуемой системы равна сумме вкладов, создаваемых каждым видом ионов:

$$\kappa = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + c_{\text{OH}^-} \lambda_{\text{OH}^-} + c_{\text{A}^-} \lambda_{\text{A}^-},$$

или после преобразования:

$$\kappa = x_1 \left(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{OH}^-} \right) + x_2 \left(\lambda_{\text{A}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \right).$$

Решая систему уравнений, можно рассчитать плотности глубин первой и второй реакций, а затем и константу ионизации слабой кислоты. Если известно, что $K_a^c \gg K_w^c$, то $x_2 \gg x_1$, и система уравнений упрощается:

$$K_a^c = \frac{x_2^2}{(c_{\text{HA},0} - x_2)[c]}.$$

Причем если $x_1(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) \ll x_2(\lambda_{\text{A}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+})$, то

$$\mathfrak{x} = x_2(\lambda_{\text{A}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}).$$

Отсюда
$$x_2 = \frac{\mathfrak{x}}{(\lambda_{\text{A}^-} + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+})}.$$

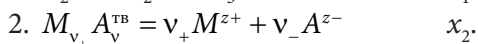
Обычно проводят несколько измерений удельной электропроводности раствора слабой кислоты различной концентрации. Каждый раз вычисляют плотность глубины реакции ионизации и величину константы ионизации, затем данные усредняют.

Еще один вариант нахождения константы диссоциации слабой кислоты или слабого основания по данным кондуктометрии основан на уравнении

Аррениуса в форме $\alpha = \lambda_c / \lambda_\infty$ и законе разведения Оствальда: $K_a = \frac{c_0 \alpha^2}{(1 - \alpha)}$.

3.5. Кондуктометрическое определение произведения растворимости

В системе возможно протекание следующих реакций:



Выражение для произведения растворимости имеет вид:

$$\text{ПР}_{\text{M}_{\text{v}+} \text{A}_{\text{v}-}} = \frac{\text{v}_+^{\text{v}+} \text{v}_-^{\text{v}-} s_k^{\text{v}}}{[c]^{\text{v}}} \gamma_{\pm}^{\text{v}}.$$

В разбавленных растворах можно принять, что $\gamma_{\pm} = 1$, а $\lambda_i = \lambda_{i\infty}$. Растворимость s_k определяется по измерению удельной электропроводности насыщенного раствора:

$$\mathfrak{x}^{\text{нас}} = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + c_{\text{OH}^-} \lambda_{\text{OH}^-} + c_+ z_+ \lambda_+ + c_- z_- \lambda_-,$$

но $c_{\text{H}_3\text{O}^+} \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + c_{\text{OH}^-} \lambda_{\text{OH}^-} = \kappa_{\text{H}_2\text{O}}^0$, а $c_i = v_i s_k$, т. е.

$$\kappa^{\text{нас}} = \kappa_{\text{H}_2\text{O}}^0 + s_k (v_+ z_+ \lambda_+ + v_- |z_-| \lambda_-).$$

Отсюда легко выразить растворимость вещества, а затем и произведение растворимости.

Упражнения для самоконтроля

3.1. Объясните, почему правило Вальдена — Писаржевского выполняется не для всех электролитов?

3.2. Расскажите, как наиболее точно определить значение предельной эквивалентной электропроводности хлористого аммония по экспериментально полученным данным об удельной электропроводности (κ) водного раствора хлористого аммония при различных концентрациях раствора (c).

c , моль/м ³	50	100	160	240	300	400	500	600
κ , Ом ⁻¹ · м ⁻¹	0,620	1,120	1,600	2,150	2,500	3,000	3,350	3,600

4. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ИОННЫХ СИСТЕМАХ

4.1. Условия фазового равновесия ионных систем

При изучении курса физической химии большое внимание уделяется термодинамике фазовых равновесий. Рассматриваются фазовые равновесия в однокомпонентных системах, выводятся уравнения линий, разграничивающих области существования различных фаз. Большое внимание уделяется также фазовым равновесиям в бинарных системах: жидкость — пар, жидкость — жидкость, жидкость — твердое вещество. Можно вспомнить большое количество разнообразных диаграмм плавкости, сложности их анализа, необычность их видов. Казалось бы, можно также и в случае ионного раствора рассмотреть фазовое равновесие между твердым веществом и раствором, содержащим ионы. Но особенности фазовых равновесий в ионных системах таковы, что получается совершенно иное явление, осложненное наличием в растворах ионов.

Условиям фазового равновесия системы, состоящей из незаряженных частиц, было

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = \dots = T^f,$$

$$p^{\alpha} = p^{\beta} = \dots = p^f,$$

$$(\mu_k)^{\alpha} = (\mu_k)^{\beta} = \dots = (\mu_k)^f.$$

Что изменится, если в фазовом равновесии участвуют ионы — заряженные частицы? Очевидно, в фундаментальном уравнении Гиббса нужно будет учесть

и число заряженных частиц, которые имеются в системе наряду с незаряженными, и величину заряда этих частиц.

Пусть некая система однофазна (α) с зарядом q^α и электрическим потенциалом φ^α . Числа молей заряженных и незаряженных частиц равны соответственно n_n^α и n_k^α . Фундаментальное уравнение Гиббса в таком случае можно представить как

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \varphi^\alpha dq^\alpha + \sum_{n=1}^{n=r} \mu_n^\alpha dn_n^\alpha + \sum_{k=1}^{k=l} \mu_k^\alpha dn_k^\alpha.$$

Аналогично можно записать и для других термодинамических функций:

$$dF^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \varphi^\alpha dq^\alpha + \sum_{n=1}^{n=r} \mu_n^\alpha dn_n^\alpha + \sum_{k=1}^{k=l} \mu_k^\alpha dn_k^\alpha,$$

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha + V^\alpha dp^\alpha + \varphi^\alpha dq^\alpha + \sum_{n=1}^{n=r} \mu_n^\alpha dn_n^\alpha + \sum_{k=1}^{k=l} \mu_k^\alpha dn_k^\alpha.$$

Если заряд одного моля частиц n в фазе α можно найти по формуле

$$q^\alpha = z_n F, \text{ то общий заряд фазы } \alpha \text{ будет равен: } q^\alpha = \sum_{n=1}^{n=r} z_n^\alpha F n_n^\alpha, \text{ а бесконечно малое его изменение будет равно: } dq^\alpha = \sum_{n=1}^{n=r} z_n^\alpha F dn_n^\alpha.$$

Если полученное выражение для бесконечно малого изменения заряда фазы α подставить в уравнения Гиббса и преобразовать полученные соотношения, то получим:

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \sum_{n=1}^{n=r} (\mu_n^\alpha + z_n^\alpha F \varphi^\alpha) dn_n^\alpha + \sum_{k=1}^{k=l} \mu_k^\alpha dn_k^\alpha;$$

$$dH^\alpha = T^\alpha dS^\alpha + V^\alpha dp^\alpha + \sum_{n=1}^{n=r} (\mu_n^\alpha + z_n^\alpha F \varphi^\alpha) dn_n^\alpha + \sum_{k=1}^{k=l} \mu_k^\alpha dn_k^\alpha;$$

$$dF^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \sum_{n=1}^{n=r} (\mu_n^\alpha + z_n^\alpha F \varphi^\alpha) dn_n^\alpha + \sum_{k=1}^{k=l} \mu_k^\alpha dn_k^\alpha;$$

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha + V^\alpha dp^\alpha + \sum_{n=1}^{n=r} (\mu_n^\alpha + z_n^\alpha F \varphi^\alpha) dn_n^\alpha + \sum_{k=1}^{k=l} \mu_k^\alpha dn_k^\alpha.$$

Выражение, стоящее в скобках, — это электрохимический потенциал. Он обозначается так: $\tilde{\mu}_n = \mu_n + z_n F \varphi$.

Можно рассматривать электрохимический потенциал как два слагаемых. Первое слагаемое в правой части уравнения — это химический потенциал. Второе слагаемое равно работе переноса заряда внутрь фазы с потенциалом φ . Электрохимический потенциал определяет направление процесса в ионных системах.

Условия фазового равновесия для ионных систем, таким образом, будут следующие:

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^f,$$

$$p^\alpha = p^\beta = \dots = p^f,$$

$$(\tilde{\mu}_k)^\alpha = (\tilde{\mu}_k)^\beta = \dots = (\tilde{\mu}_k)^f.$$

4.2. Возникновение межфазного скачка потенциалов в ионных системах

Если осуществить контакт двух фаз, то на границе между ними возникает разность потенциалов: в результате частичного перехода электронов через границу раздела или в результате адсорбции дипольных молекул или ионов на границе раздела (рис. 4.1, 4.2). Получается как бы упорядочивание в расположении положительных и отрицательных зарядов вдоль границы контактирующих фаз. При этом условие электронейтральности всей системы в целом не нарушается. Но одна из фаз может содержать, например, избыток положительных зарядов, тогда другая фаза будет содержать избыток отрицательных зарядов. Заряды сосредотачиваются в приповерхностных слоях фаз. Если речь идет об адсорбции, то, например, на границе жидкость — воздух молекулы растворителя ориентируются так, чтобы к поверхности раздела был обращен определенный конец диполей (рис. 4.1, а).

Двойной слой возникает также и на границе металл — вакуум. Электронный газ, который в кристаллической решетке окружает ионную структуру самой решетки, выходит на небольшое расстояние из металла (это называется «электронный хвост»), при этом на границе происходит разделение заряда и возникает скачок потенциала (рис. 4.1, б).

Известно, что если металл поместить в раствор его соли, то на границе металл — раствор тоже возникнет скачок потенциала. На рис. 4.1, в изображен

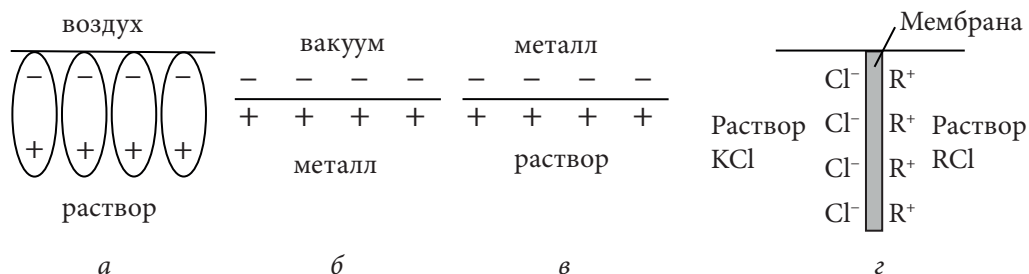


Рис. 4.1. Примеры возникновения скачков потенциалов на границе двух фаз:

а — «воздух — раствор»; б — «металл — вакуум»;
в — «металл — раствор»; з — мембранный потенциал

случай, когда поверхность металла заряжается отрицательно. Но в зависимости от природы и концентрации раствора поверхность металла может заряжаться и положительно. Рассмотрим разные случаи.

Уравнение процесса, протекающего при помещении металла в раствор его соли может быть таким: $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{z+}_{\text{раствор}} + ze_{\text{поверхность}}$, а может быть и таким: $\text{Me}^{z+}_{\text{раствор}} + ze_{\text{поверхность}} \rightarrow \text{Me}$.

В первом случае (рис. 4.1, в) ионы металла из кристаллической решетки имеют склонность к переходу в раствор, тогда они находятся вблизи границы металл — раствор, а в приповерхностном слое металла наблюдается избыток отрицательно заряженных частиц — электронов. В этом случае поверхность металла заряжается отрицательно. Во втором случае катионы металла из раствора имеют склонность к переходу на поверхность металла. Получается, что она заряжается положительно. Что значит «имеют склонность» с точки зрения физической химии? Сопоставим значения энергии кристаллической решетки $U_{\text{кр}}$ и энергии гидратации $U_{\text{гидр}}$. Если $U_{\text{кр}} > U_{\text{гидр}}$, то ионы Me^{z+} из раствора могут переходить на поверхность металла. При этом поверхность приобретает избыточный положительный заряд. Если $U_{\text{кр}} < U_{\text{гидр}}$, то ионы Me^{z+} с поверхностного слоя металла переходят в раствор и поверхность приобретает при этом отрицательный заряд.

Скачок потенциала, который возникает *при установлении равновесия* $\text{Ox} + ze \rightleftharpoons \text{Red}$ на границе электрод — раствор, называется *равновесным потенциалом*.

Еще один случай возникновения скачка потенциалов связан с так называемым мембранным (диффузионным) потенциалом (рис. 4.1, з). Например, с левой стороны мембраны (как на рис. 4.1, з) находится раствор KCl, а с правой стороны — раствор соли с большими по размеру катионами, например $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, и теми же анионами (RCl). Часть катионов перейдет из левого раствора в правый через мембрану. При этом граница между мембраной и правым раствором

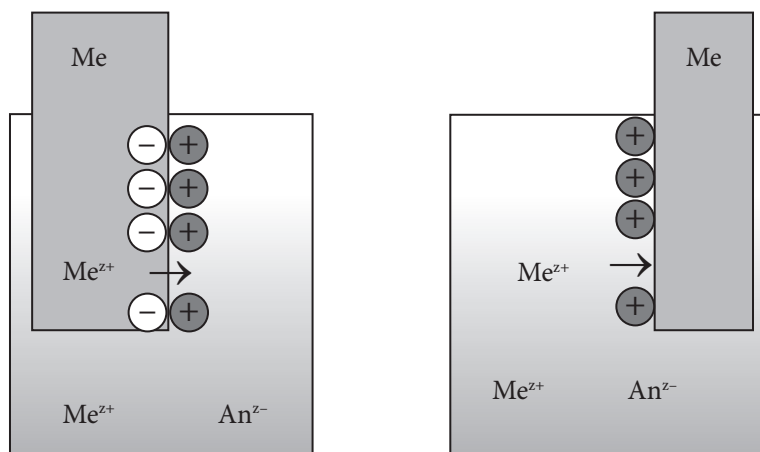


Рис. 4.2. Возникновение скачка потенциала на границе металл — раствор соли металла

получит положительный заряд, а граница между мембраной и левым раствором будет иметь эквивалентный заряд противоположного знака.

На границе контактирующих фаз возникает двойной электрический слой, который иногда сравнивают с положительной и отрицательной обкладками конденсатора, механизм образования двойного электрического слоя различен.

У этого слоя имеется так называемые плотная часть и диффузная часть. Толщина плотной части двойного слоя по разным оценкам составляет от 0,3 до 0,6 нм. Если в растворе будут какие-либо поверхностно-активные вещества, то при их адсорбции на электроде толщина поверхностного слоя возрастает до 0,6–1,5 нм.

Тепловое движение и градиент концентраций стремятся перевести ионы из плотной части ДЭС (так называемого слоя Гельмгольца) внутрь раствора электролита.

Считается, что общий скачок потенциала между фазами включает не только скачок потенциала в двойном слое, но еще и контактный и адсорбционный скачки потенциалов.

Контактный скачок связан с тем, что электронное облако частично выходит за пределы металла, в раствор. В результате в растворе возникает избыточный отрицательный заряд и появляется скачок потенциала между плоскостями, лежащими в растворе и в металле.

Адсорбционный скачок связан с определенным образом ориентированными на поверхности металла диполями растворителя или молекулами поверхностно-активных веществ — ПАВ (диполи могут быть ориентированы к металлу как положительными концами, так и отрицательными).

Кроме рассмотренных случаев возможно также появление скачка потенциала на границе двух контактирующих между собой разных по природе металлов. Разность потенциалов между любой точкой первого и любой точкой второго металла называют гальвани-потенциалом. Появление гальвани-потенциала вызвано различием химических сил, действующих в граничном слое на электроны со стороны каждого из металлов. Равнодействующая этих сил вызывает переход электронов из одного металла в другой, при этом один из металлов заряжается отрицательно, а другой, из-за недостатка электронов, положительно. Избыточные положительные и отрицательные заряды накапливаются вблизи поверхности раздела и образуют двойной электрический слой. Возникающее в пределах этого слоя электрическое поле препятствует дальнейшему переходу электронов, в конце концов устанавливается равновесие, при котором действие электрических и химических сил уравнивается.

Потенциал между двумя проводниками различной природы нельзя измерить. Способы измерения, основанные на определении силы, действующей на единичный заряд, применять нельзя, так как измеряемые значения искажены химическими силами. Присоединение любого измерительного прибора связано с образованием по крайней мере еще одной контактной границы, гальвани-потенциал которой складывается с измеряемой величиной. Получается, что измерить можно только разность потенциалов между точками, находящимися в одной и той же по природе фазе.

Если рассматривать только скачок потенциала в ионном двойном слое, то можно утверждать, что при переходе заряженной частицы (иона) из одной фазы в другую совершается работа против химических и электрических сил.

Термодинамика возникновения электродных потенциалов была в основных чертах разработана Гуттенгеймом. Он показал, что электродный потенциал возникает в результате разницы химических потенциалов металла и раствора и что при $p, T = \text{const}$ необходимым условием равновесия является равенство электрохимических потенциалов всех компонентов в этих фазах, т. е.

$$\tilde{\mu}_i^{(1)} = \tilde{\mu}_i^{(2)}.$$

Рассмотрим вывод уравнения, связывающего скачок потенциала на границе двух разных фаз (фаза 1 и фаза 2) с характеристиками ионов.

Электрохимический потенциал частицы i в фазах (1) и (2) находится по формулам:

$$\tilde{\mu}_i^{(1)} = \mu_i^{(1)} + z_i F \varphi^{(1)},$$

$$\tilde{\mu}_i^{(2)} = \mu_i^{(2)} + z_i F \varphi^{(2)},$$

где $\mu_i^{(1)}, \mu_i^{(2)}$ — химические потенциалы частицы в фазах (1) и (2); $\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)}$ — электростатические потенциалы в фазах (1) и (2), т. е. работы по переносу единицы заряда из этих фаз в бесконечно удаленную точку в вакууме.

При равновесии электрохимические потенциалы равны, т. е.

$$\mu_i^{(1)} + z_i F \varphi^{(1)} = \mu_i^{(2)} + z_i F \varphi^{(2)}.$$

Отсюда скачок потенциала между фазами (1) и (2):

$$\Delta_{(1)}^{(2)} \varphi = \varphi^{(2)} - \varphi^{(1)} = \frac{\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)}}{z_i F}.$$

Получили очень важный вывод: скачок потенциала между двумя фазами, или разность потенциала между двумя фазами, определяется разностью химических потенциалов равновесных фаз. Используя полученное выражение, рассмотрим различные скачки потенциалов.

Возникновение *контактной разности потенциалов* возможно между двумя металлами M_1 и M_2 , разность потенциалов при этом будет равна:

$$\Delta \varphi_{M_1|M_2} = \frac{\mu_e^{(M_2)} - \mu_e^{(M_1)}}{F}.$$

Скачок потенциала на границе двух растворов

Мембранами называют перегородки, обладающие разной проницаемостью для разных сортов ионов. По механизму проницаемости мембраны делятся на пористые и ионообменные.

Пористые мембраны обладают разной проницаемостью для разных частиц вследствие определенного размера своих пор (рис. 4.3).

В результате возникшего перераспределения зарядов в системе с одной стороны мембраны создается избыток зарядов одного знака, с другой стороны — противоположного знака. За счет электростатического притяжения эти ионы группируются около мембраны, создавая мембранную разность потенциалов, которая при установлении равновесия достигает некоторой равновесной величины.

Причина, по которой может возникнуть диффузионный потенциал, заключается в том, что подвижности ионов электролита различаются друг

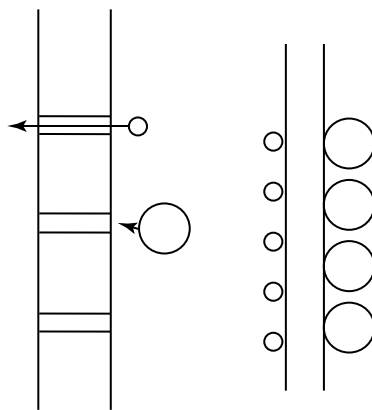


Рис. 4.3. Схематичное изображение мембраны

от друга. Ионы, у которых подвижность больше, быстрее диффундируют в более разбавленный раствор. Например, пусть катион — это H_3O^+ . Конечно, он будет перемещаться быстрее, чем анион. Мембрана будет заряжаться положительно в разбавленном растворе. «Отставшие» от гидроксония анионы будут находиться у мембраны в более концентрированном растворе — получается двойной электрический слой. В нем наблюдается скачок потенциала. Эта разность потенциалов ускоряет медленные ионы и замедляет более подвижные, пока не наступит состояние, когда скорости ионов сравняются. Результирующий ток через границу станет равен нулю. Установившаяся при равновесии разность потенциалов между растворами — это *диффузионный потенциал*.

Вычисление диффузионного потенциала — очень сложная задача. Известно несколько уравнений, результаты вычислений по которым хорошо согласуются с практикой. Так, для 1-1-зарядного электролита уравнение для диффузионной разности потенциалов (в случае нахождения по обеим сторонам перегородки одного и того же электролита, но разной концентрации) будет следующим:

$$\varphi_{L_1|L_2} = \Delta\varphi_{\text{диф}} = \frac{\lambda_-^\circ - \lambda_+^\circ}{\lambda_-^\circ + \lambda_+^\circ} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2},$$

где $\lambda_+^\circ, \lambda_-^\circ$ — предельные молярные подвижности ионов, составляющих электролит; a_1, a_2 — активности в растворах разной концентрации ($a_1 > a_2$).

Если нужно рассчитать диффузионный потенциал между двумя разными электролитами (одинаковой концентрации с одинаковым ионом), то можно использовать уравнение

$$\varphi_{L_1|L_2} = \Delta\varphi_{\text{диф}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\lambda_2^\circ}{\lambda_1^\circ},$$

где $\lambda_1^\circ, \lambda_2^\circ$ — подвижность неодинаковых ионов ($\lambda_1^\circ < \lambda_2^\circ$).

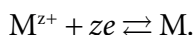
Величина $\Delta\varphi_{\text{диф}}$ мала. Так как $\Delta\varphi_{\text{диф}}$ довольно трудно экспериментально определить, его стараются устранить. Для этого мембранное соединение растворов через пористую перегородку в ячейке заменяют на соединение растворов через солевой мостик. Так называется изогнутая определенным способом стеклянная трубка, заполненная концентрированным раствором электролита, молярные электрические проводимости ионов которого примерно одинаковы. Чаще всего это KCl , KNO_3 . Солевой мостик располагается между растворами электролитов, и вместо одной жидкостной границы возникают две. Так как концентрация ионов в растворе солевого мостика существенно выше, чем концентрация ионов в растворе электролитов цепи, то диффузия будет свойственна только ионам солевого мостика. На каждой границе солевого мостика и раствора возникают диффузионные потенциалы, но они очень малы (так как

подвижности ионов раствора близки) и обратны по знаку. Их суммой можно пренебречь.

Скачки потенциала на границе металл — раствор соли

Это могут быть такие системы, как медь в растворе CuSO_4 или металлический цинк в растворе ZnSO_4 . В общем виде такая система может быть представлена как металл M в растворе MA (где A — анион такого же по величине заряда, противоположного по знаку).

Равновесие устанавливается между твердой фазой (атомами металла M и электронами) и жидкой фазой — ионами M^{z+} :



Запишем, чему равны электрохимические потенциалы сосуществующих в равновесии фаз.

В твердой фазе атомы металла не заряжены, поэтому электрохимический потенциал атомов металла совпадает с их химическим потенциалом:

$$\tilde{\mu}_M^{\text{TB}} \equiv \mu_M^{\text{TB}}.$$

Электрохимический потенциал электрона будет равен:

$$\tilde{\mu}_e^{\text{TB}} = \mu_e^{\text{TB}} - F\varphi^{\text{TB}}.$$

Электрохимический потенциал ионов металла в растворе будет равен:

$$\tilde{\mu}_{M^{z+}}^{\text{ж}} = \mu_{M^{z+}}^{\text{ж}} + zF\varphi^{\text{ж}}.$$

При равновесии будет равенство электрохимических потенциалов:

$$\tilde{\mu}_{M^{z+}}^{\text{ж}} + z\tilde{\mu}_e^{\text{TB}} = \tilde{\mu}_M^{\text{TB}},$$

$$\mu_{M^{z+}}^{\text{ж}} + zF\varphi^{\text{ж}} + z\mu_e^{\text{TB}} - zF\varphi^{\text{TB}} = \mu_M^{\text{TB}}.$$

Из последнего соотношения можно выразить разность между электрическими потенциалами жидкой и твердой фаз, обозначив эту разность следующим образом:

$$\Delta\varphi_{M^{z+},M} = \varphi^{\text{TB}} - \varphi^{\text{ж}} = \frac{\mu_{M^{z+}}^{\text{ж}} + z\mu_e^{\text{TB}} - \mu_M^{\text{TB}}}{zF}.$$

Из анализа полученного уравнения можно сделать следующие выводы:

1. Если химический потенциал атомов металла существенно меньше, чем химический потенциал катионов металла в растворе, то разность потенциалов будет больше нуля (см. рис. 4.2). В этом случае будет наблюдаться переход ионов

металла из раствора в твердую фазу, т. е. на ее поверхность. Получится, что поверхность будет заряжена положительно и потенциал электрода относительно раствора тоже будет положительным.

2. Если химический потенциал атомов металла будет значительно большим, чем потенциал катионов металла в растворе, то такой металл будет растворяться с образованием дополнительных катионов. Естественно, что поверхность металла будет заряжаться отрицательно.

Химический потенциал катионов $\mu_{M^{z+}}^{\text{ж}}$ зависит от активности ионов металла, присутствующих в растворе.

Если использовать модель идеального предельно разбавленного раствора, то выражение для химического потенциала катионов будет иметь вид:

$$\mu_{M^{z+}} = \mu_{M^{z+}}^{\theta}(p, T) + RT \ln a_{M^{z+}}.$$

Подставив это соотношение в уравнение для вычисления скачка потенциалов, получим

$$\Delta\varphi_{M^{z+}, M} = \frac{\mu_{M^{z+}}^{\theta}(p, T) + RT \ln a_{M^{z+}} + z\mu_e^{\text{TB}} - \mu_M^{\text{TB}}}{zF}.$$

Преобразуем полученное выражение таким образом, чтобы все постоянные величины были сгруппированы в одном месте:

$$\Delta\varphi_{M^{z+}, M} = \frac{\mu_{M^{z+}}^{\theta}(p, T) + z\mu_e^{\text{TB}} - \mu_M^{\text{TB}}}{zF} + \frac{1}{zF} RT \ln a_{M^{z+}}.$$

Очевидно, что при постоянных давлении и температуре первое слагаемое в правой части полученного уравнения есть величина постоянная. Ее обычно обозначают $\Delta\varphi_{M^{z+}, M}^{\circ}$ и называют разностью стандартных потенциалов межфазной границы металл — раствор соли металла.

$$\Delta\varphi_{M^{z+}, M} = \Delta\varphi_{M^{z+}, M}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}.$$

Это уравнение впервые получил В. Нернст. Из уравнения следует, что величина скачка потенциала, возникающего на границе раздела между металлом и раствором, зависит от активности потенциалопределяющих веществ. Но сложность в том, что экспериментально измерить скачок потенциала между двумя разными по природе фазами невозможно.

Видов электродов существует много, и хотелось бы иметь возможность сопоставлять, сравнивать их между собой, например, по величинам электродных потенциалов. Но известно, что можно измерить разность потенциалов только между точками, находящимися в одной и той же по природе фазе. Если

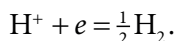
имеем разнородные проводники: разные по природе металлы или металл — электролит, то разность потенциалов измерить нельзя. Из-за искажений сил, действующих на единичный заряд, химическими силами эту силу определить нельзя. Если присоединить какой-либо измерительный прибор, получается еще одна контактная граница, электродный потенциал которой неизвестен, но добавляется к измеряемой величине.

Выход из этой проблемы был найден, когда было предложено измерять электродвижущую силу гальванических элементов (ГЭ), составленных из электродов, один из которых условно выбран неким электродом сравнения и потенциал его является как бы точкой отсчета. Электродвижущую силу правильно разомкнутого гальванического элемента измерять можно разными методами: методом высокоомного вольтметра или компенсационным методом. В связи с этим очень важен вопрос о выборе электрода, который можно рассматривать как стандартный электрод, относительно которого выражают потенциалы остальных электродов.

В качестве стандартного электрода используют водородный электрод, который имеет различные формы и о котором подробнее будет рассказано позже в разделе о типах электродов.

Условная запись водородного электрода в схемах ГЭ: $\text{H}^+ \mid \text{H}_2 (\text{Pt})$.

Формально уравнение реакции, протекающей на этом электроде (если он в ГЭ расположен справа), можно записать как



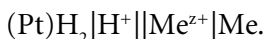
В этом электроде кроме раствора и инертного металла в электрохимической реакции участвует газ. Водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, которая опущена в раствор, содержащий ионы гидроксония. На платиновую пластинку с помощью специальной системы подается газообразный водород таким образом, чтобы он контактировал с поверхностью платины. Процесс, который происходит на поверхности платинового электрода, непростой, потому что перенос электронов между газом и металлом не происходит напрямую, а включает стадию адсорбции водорода поверхностью. При адсорбции водорода на платине связь между атомами водорода ослабевает и практически разрывается. Сама электрохимическая реакция протекает при участии хемосорбированных атомов водорода. Именно для улучшения адсорбции производят платинирование платины, т. е. покрытие ее платиновой чернью с высокой удельной поверхностью.

Если давление, под которым пропускают водород, $p_{\text{H}_2} = 1$ атм, а активность ионов гидроксония в растворе электролита $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$ моль/л, то такой электрод называется *стандартным водородным электродом*.

Электродный потенциал любого электрода находится как ЭДС гальванического элемента, составленного таким образом, что слева расположен стандартный электрод — водородный электрод, а справа — исследуемый электрод.

Следовательно, электродный потенциал меди (II) — это ЭДС гальванического элемента $(\text{Pt})\text{H}_2|\text{H}^+||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$, а электродный потенциал цинкового электрода — это ЭДС гальванического элемента $(\text{Pt})\text{H}_2|\text{H}^+||\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$.

Запишем схему обобщенного гальванического элемента:



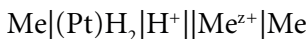
Реакции, протекающие на электродах этого гальванического элемента:

- катодная (восстановление) — на правом электроде: $\text{Me}^{z+} + ze = \text{Me}$;
- анодная (окисление) — на левом электроде: $\frac{1}{2}\text{H}_2 = e + \text{H}^+$;
- итоговая реакция в ГЭ: $\left(\frac{z+}{2}\right)\text{H}_2 + \text{Me}^{z+} = \text{Me} + (z+)\text{H}^+$.

Если $a_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2} = 1$ атм, $a_{\text{H}^+} = 1$, то ЭДС элемента называется *электродным потенциалом исследуемого электрода в водородной шкале* и обозначается $\varepsilon_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}$.

В справочниках приводятся электродные реакции для различных электродов. Они всегда записываются как восстановительные, так как по определению они протекают на правом электроде ГЭ, т. е. там, где происходит восстановление, а на левом идет окисление водорода в стандартном водородном электроде.

Известно, что ЭДС любого гальванического элемента равна сумме скачков потенциала на межфазных границах. Так, для правильно разомкнутого гальванического элемента



электродвижущая сила будет складываться из следующих скачков потенциала:

$$E = \Delta\varphi_{\text{Me}|\text{Pt}} + \Delta\varphi_{\text{H}_2|\text{H}^+}^{\circ} + \Delta\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}.$$

Используем выражение для скачка потенциала на границе металл — раствор:

$$E = \Delta\varphi_{\text{Me}|\text{Pt}} + \Delta\varphi_{\text{H}_2|\text{H}^+}^{\circ} + \Delta\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}}}.$$

Именно эта ЭДС принята за электродный потенциал $\varepsilon_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}$, значит,

$$\varepsilon_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}} = \Delta\varphi_{\text{Me}|\text{Pt}} + \Delta\varphi_{\text{H}_2|\text{H}^+}^{\circ} + \Delta\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}}}.$$

Если $a_{\text{ок}}$ и $a_{\text{восст}} = 1$, то электродный потенциал будет называться *стандартным электродным потенциалом данного электрода* и обозначаться $\varepsilon_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^{\circ}$.

Следовательно,

$$\varepsilon_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}}^{\circ} = \Delta\varphi_{\text{Me}|\text{Pt}} + \Delta\varphi_{\text{H}_2|\text{H}^+}^{\circ} + \Delta\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^{\circ}.$$

Преобразуем к уравнению, известному как уравнение Нернста:

$$\varepsilon_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}} = \varepsilon_{\text{Me}^{z+}, \text{Me}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{[c_k]}.$$

4.3. Общие сведения об электрохимических цепях

Химические превращения в растворах или расплавах на электродах из проводников первого рода, при которых происходит перенос заряда через границу между электродом и электролитом, называются *электродными процессами*.

Электрохимические цепи — системы, состоящие из двух электродов, помещенных в раствор электролита (или двух электролитов), находящихся в контакте друг с другом. Рассмотрим электрохимическую цепь, состоящую из водородного и хлоридсеребряного электродов (рис. 4.4), не останавливаясь на строении и особенностях работы этих электродов.

Схематичное изображение электрохимических цепей (ЭЦ) на рисунке показывает разницу в типах ЭЦ.

1-й тип ЭЦ: возникновение разности потенциалов и электрического тока за счет протекания химической реакции — это гальванические элементы (рис. 4.4, а);

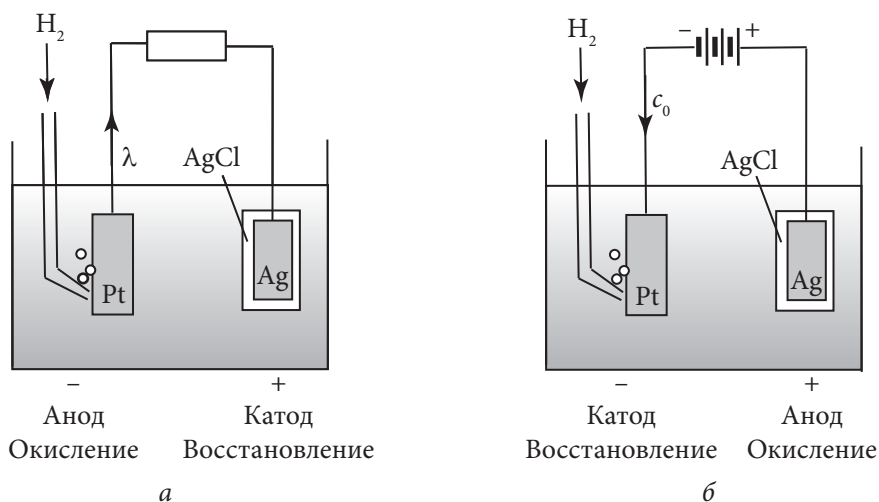


Рис. 4.4. Электрохимическая цепь, работающая как гальванический элемент (а) и как электролизер (б)

2-й тип ЭЦ: протекание химических реакций за счет прохождения постоянного тока через раствор — это электролизеры (рис. 4.4, б).

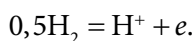
Как видно из рис. 4.4, электроды находятся в одном и том же растворе электролита. Такого типа электрохимические цепи обычно называют цепями без переноса. Если бы в ячейке с электродами стояла пористая перегородка, разделяющая разные по природе растворы электролитов, или каждый раствор был налит в свою емкость и соединен с другим электролитическим ключом, то такие цепи назывались бы цепями с переносом.

Рассмотрим, в чем состоит принципиальное отличие различных типов ЭЦ. На рис. 4.4, а электроды соединены во внешней цепи через сопротивление, а на рис. 4.4, б — через источник электрического тока. Схема ЭЦ имеет следующий вид:

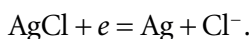


Если разорвать цепь и удалить внешнее сопротивление, то на концах данной ЭЦ будет расположен один и тот же металл, т.е. это *правильно разомкнутая электрохимическая цепь*.

Электрод, на котором происходит окисление, называется анодом, а реакция окисления — анодной. Молекулы водорода отдают электроны металлу (платине), превращаясь в ионы водорода. Анодная реакция:

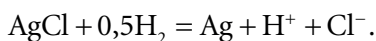


Электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом, а реакция катодной. Электроны, образовавшиеся в процессе окисления на аноде, перемещаются по внешней цепи к катоду, на котором они участвуют в процессе восстановления хлорида серебра в металлическое серебро. Катодная реакция:



Следует обратить внимание на то, что реакции принято записывать как восстановительные.

Итоговая реакция называется также *потенциалопределяющей* или *потенциалобразующей* (т.е. дающей ЭДС):



Раз электроды соединены через сопротивление, то в цепи за счет протекания итоговой реакции появляется электрический ток. При этом величина энергии Гиббса итоговой реакции отрицательна, величина электродвижущей силы электрохимической цепи положительна, т.е. реакция протекает само-

произвольно и электрохимическая цепь работает как гальванический элемент и совершает полезную электрическую работу.

Но направление реакции в ЭЦ легко изменить на обратное, если приложить напряжение, превышающее значение ЭДС гальванического элемента (рис. 4.4, б). Теперь ЭЦ будет работать как электролизер, изменится направление движения электронов. Но все также на катоде будет происходить восстановление (теперь будут восстанавливаться ионы водорода до газообразного водорода), а на аноде будет происходить окисление. Чтобы избежать некоторой путаницы со знаками катода и анода в ЭЦ (рис. 4.4), нужно запомнить, что на катоде всегда идет реакция восстановления, а на аноде — реакция окисления.

Количественные соотношения между массой прореагировавших веществ и величиной постоянного электрического тока выражаются законами Фарадея.

Первый закон Фарадея: масса вещества m , претерпевшего химическое превращение под действием электрического тока, пропорциональна количеству электрического тока.

$$m = K_{\text{э}} I \tau, \quad m = K_{\text{э}} q,$$

где m — масса вещества; I — сила тока; τ — время электролиза; $K_{\text{э}}$ — электрохимический эквивалент; $q = I\tau$ — количество электричества.

Второй закон Фарадея: при прохождении через различные электролиты одного и того же количества электричества массы различных веществ, участвующих в реакциях, пропорциональны их химическим эквивалентам.

Для выделения 1 г-эquiv любого вещества требуется пропустить 1 Фарадей (F) электричества, $1F = 96\,500$ Кл.

$$m = \mathcal{E} \frac{I\tau}{F},$$

где \mathcal{E} — химический эквивалент, $\mathcal{E} = \frac{M}{z}$; M — молярная масса вещества; z — чис-

ло электронов, принимающих участие в электродной реакции.

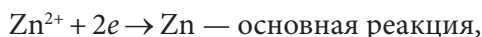
$$m = \frac{M}{zF} I\tau,$$

тогда $K_{\text{э}} = \frac{M}{zF}$ — электрохимический эквивалент.

Второй закон Фарадея показывает физический смысл $K_{\text{э}}$: электрохимический эквивалент — это количество вещества, которое претерпевает превращение при пропускании через раствор 1 Кл электричества.

На практике часто наблюдается отклонение от законов Фарадея вследствие протекания побочных реакций:

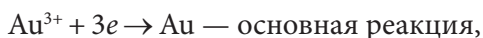
1) в электролитах, содержащих кислоты, которые добавляются для увеличения электропроводности раствора, происходит дополнительно восстановление водорода, например, при электролизе в растворе электролита $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ на катоде могут протекать:



2) возможно неполное восстановление металла на катоде:



3) возможно наличие нескольких реакций восстановления на катоде:



Эффективность электрохимического процесса оценивается величиной выхода по току:

$$\psi = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}}.$$

При отсутствии побочных процессов $\psi = 1$, но на самом деле практически всегда $\psi < 1$.

4.4. Классификация электродов, используемых в гальванических элементах

В основе любой классификации лежит некоторое свойство, присущее целому ряду явлений или веществ, и именно по этому свойству (или признаку) можно провести классификацию. Подойдем к вопросу классификации с такой точки зрения: будем рассматривать и природу электродной реакции, и участие в электродной реакции материала электрода. В этом случае все электроды можно разделить на три класса:

1) электроды, в которых протекает окислительно-восстановительная реакция и материал электрода в ней участвует;

2) электроды, в которых протекает окислительно-восстановительная реакция, но металл электрода в ней не участвует;

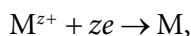
3) электроды, в которых протекает обменная реакция.

4.4.1. Электроды, в которых протекает окислительно-восстановительная реакция и материал электрода участвует в ней

Электроды первого рода

В электродной реакции участвуют металлы и их катионы из раствора соли металла. Например, к электродам первого рода относится кадмиевый электрод: $\text{CdSO}_4 \mid \text{Cd}$ или $\text{Cd}^{2+} \mid \text{Cd}$.

В общем случае для электрода первого рода $\text{M} \mid \text{M}^{z+}$ электродная реакция и уравнение Нернста будут следующими:



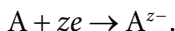
$$\varepsilon_{\text{M}^{z+}, \text{M}} = \varepsilon_{\text{M}^{z+}, \text{M}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}^{z+}}.$$

Из уравнения Нернста следует, что электродный потенциал зависит от активности положительно заряженных ионов металла (катионов). Поэтому говорят, что электрод первого рода обратим относительно катионов.

Примерами электродов первого рода являются:

- серебряный электрод: $\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$;
- медный электрод: $\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$;
- цинковый электрод: $\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}$, и др.

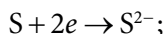
Бывают электроды первого рода на основе неметаллов. В них неметалл погружен в раствор, в котором содержатся анионы этого неметалла. Между атомами А и анионами A^{z-} наблюдается равновесие:



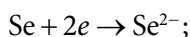
Уравнение Нернста для такого электрода имеет вид:

$$\varepsilon_{\text{A}, \text{A}^{z-}} = \varepsilon_{\text{A}, \text{A}^{z-}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{A}}}{a_{\text{A}^{z-}}} = \varepsilon_{\text{A}, \text{A}^{z-}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{A}^{z-}}.$$

Судя по уравнению Нернста, эти электроды обратимы относительно анионов. Примерами электродов первого рода, обратимых относительно анионов, являются серный и селеновый электроды. Уравнения электродных реакций и выражения уравнений Нернста для этих электродов приведены далее:



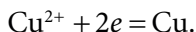
$$\varepsilon_{\text{S}, \text{S}^{2-}} = \varepsilon_{\text{S}, \text{S}^{2-}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{S}^{2-}};$$



$$\varepsilon_{\text{Se, Se}^{2-}} = \varepsilon_{\text{Se, Se}^{2-}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Se}^{2-}}.$$

Электроды первого рода могут являться индикаторными в потенциометрии. Индикаторным называется электрод, который обратим по отношению к исследуемым ионам, и поэтому его потенциал зависит от их концентрации, т. е. на нем должен протекать обменный процесс с участием исследуемых ионов.

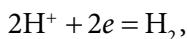
Медный электрод обратим по отношению к ионам меди, так как на нем протекает обменный процесс



Зависимость потенциала медного электрода от активности ионов Cu^{2+} подчиняется уравнению Нернста:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}.$$

На электродах могут протекать не только основные реакции, но и побочные, такие, например, как



а также восстановление растворенного в воде кислорода и т. д.

Поэтому когда рассматривается обратимость электрода, нужно сопоставлять скорость реакции, в которой идет обменный процесс с участием индикаторных ионов, и скорости возможных побочных реакций. Для медного электрода скорость побочных процессов мала по сравнению со скоростью основного процесса, поэтому можно утверждать, что медный электрод обратим.

А вот в системе $\text{NiSO}_4|\text{Ni}$, т. е. на никелевом электроде, наоборот: скорость побочных процессов много больше, чем скорость основного обменного процесса. Поэтому считается, что никелевый электрод необратим.

Обычно скорость гетерогенной химической реакции выражают как изменение числа молей вещества в единицу времени на единице поверхности:

$$w = \frac{1}{S} \frac{dn_i}{d\tau}.$$

Для электрохимических реакций используют также скорость в так называемых токовых единицах, т. е. выраженную через плотность тока, $\text{A}/\text{м}^2$:

$$i = nFw.$$

Скорость обменного процесса на электроде в равновесных условиях называется током обмена (плотностью тока обмена) и обозначается i_o . Если обозначить общую скорость всех побочных процессов на электроде i_z , то отношение i_o / i_z может быть показателем того, является ли электрод обратимым или нет. Для медного электрода i_o / i_z много больше (на несколько порядков), чем для никелевого.

Обратимость системы зависит не только от ее природы, но и от внешних факторов, основным из которых является концентрация раствора. На рис. 4.5 показана зависимость потенциала медного электрода от логарифма концентрации сульфата меди.

Всю кривую можно разделить на три области. В области 1 потенциал линейно зависит от логарифма концентрации, т. е. тут наблюдается полная обратимость медного электрода. Здесь скорость основного обменного процесса меди со своими ионами много больше скорости побочных процессов:

$$i_o \gg i_z.$$

С уменьшением концентрации CuSO_4 (область 2) наблюдается снижение обратимости медного электрода, потому что скорость обменного процесса уменьшается и становится сопоставимой со скоростью побочных процессов, $i_o \approx i_z$. При дальнейшем уменьшении концентрации раствора (область 3) скорость обмена меди со своими ионами становится настолько низкой, что скорость побочных процессов становится больше, чем скорость основного процесса, $i_o \ll i_z$. В таких сильно разбавленных растворах потенциал медного электрода вообще перестает зависеть от концентрации меди. Уже во второй области начинает выявляться неподчинение зависимости электродного потенциала от концентрации уравнению Нернста, а в третьей области уравнение Нернста вообще не работает. Это область полной необратимости системы.

Электроды первого рода просты в устройстве и удобны для использования в качестве индикаторных электродов в различных исследованиях. Для улучшения обратимости электродов стараются принять меры для увеличения тока обмена исследуемой

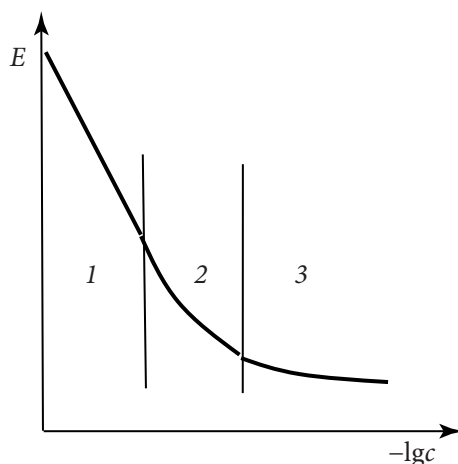


Рис. 4.5. Зависимость потенциала медного электрода от логарифма концентрации сульфата меди

реакции и уменьшения скорости побочных процессов. Для этого существует несколько способов:

- использование высоких концентраций основного компонента, при котором ток обмена увеличивается;
- снижение концентрации посторонних веществ, способных к обменным реакциям на электродах (используют максимально чистые реактивы, удаляют растворенный кислород);
- применение амальгамирования некоторых металлических электродов (это повышает скорость основного процесса);
- использование катализаторов (например, поверхность платины в водородном электроде покрывают платиновой чернью).

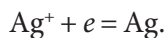
Потенциал индикаторного электрода должен сильно зависеть от присутствия ионов определенного сорта и слабо зависеть от наличия в растворе других ионов, т. е. электрод должен быть еще и селективным.

Электроды второго рода

Электрод второго рода — это металл, покрытый слоем малорастворимого соединения этого металла и погруженный в раствор, содержащий одноименный с малорастворимым соединением анион. Малорастворимое соединение — это соль или гидроокись. Если электрод относится к металлоокисным, то анионом является OH^- .

Рассмотрим, например, хлоридсеребряный электрод $\text{KCl} \mid \text{AgCl}^{\text{тв}}, \text{Ag}$.

Процесс восстановления на таком электроде можно рассматривать по-разному. Если считать восстановление в хлоридсеребряном электроде как восстановление свободных ионов серебра, которые в небольшом количестве присутствуют в растворе в результате растворения малорастворимого соединения, то получим уравнение

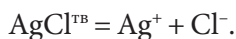


Стандартный электродный потенциал этой реакции $\varepsilon_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0$. Уравнение Нернста, записанное для этой реакции, будет иметь вид:

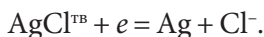
$$\varepsilon_{\text{хл-с}} = \varepsilon_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}}.$$

Если восстановление серебра рассматривать как восстановление ионов серебра из малорастворимого соединения, т. е. из твердой фазы хлорида серебра, то уравнение будет иным. Чтобы его получить, запишем вначале уравне-

ние ионных равновесий, наблюдаемых в водном растворе малорастворимого хлористого серебра:



Объединив уравнение восстановления серебра из свободных ионов серебра и уравнение ионного равновесия в растворе малорастворимого соединения, получим



Обозначим стандартный условный электродный потенциал хлоридсеребряного электрода, соответствующий этой реакции (т. е. при восстановлении серебра из малорастворимого соединения) как $\varepsilon_{\text{хл-с}}^{\circ}$. При 298 К $\varepsilon_{\text{хл-с}}^{\circ} = 0,2224$ В.

Уравнение Нернста для такого электрода будет иметь вид:

$$\varepsilon_{\text{хл-с}} = \varepsilon_{\text{хл-с}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-} a_{\text{Ag}}} = \varepsilon_{\text{хл-с}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Выразим активность потенциалопределяющих ионов (в данном случае это ионы серебра) через произведение растворимости малорастворимого соединения:

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}.$$

Небольшое преобразование приводит к выражению, которое связывает стандартный электродный потенциал хлоридсеребряного электрода (электрода второго рода) со стандартным условным электродным потенциалом серебряного электрода (электрода первого рода).

$$\varepsilon_{\text{хл-с}} = \varepsilon_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \text{ПР}_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-};$$

$$\varepsilon_{\text{хл-с}}^{\circ} = \varepsilon_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \text{ПР}_{\text{AgCl}}.$$

Наиболее важными в практическом отношении электродами второго рода являются хлоридсеребряный электрод, каломельный электрод, ртуть-сульфатный электрод и ртуть-оксидный электрод. Потенциалы таких электродов хорошо воспроизводятся и устойчивы, поэтому эти электроды часто используются как стандартные полуэлементы или электроды сравнения.

Хлоридсеребряный электрод представляет собой серебряную проволочку (или платиновую проволоку, на которую электролитически наносится слой серебра), покрытую слоем хлорида серебра и погруженную в раствор, содержащий ионы хлора (KCl , HCl), т. е. систему



Электроды второго рода часто применяются в потенциометрии в качестве электродов сравнения. Электрохимическая цепь в потенциометрических исследованиях содержит индикаторный электрод и электрод сравнения. Например, при определении потенциала медного электрода в растворе медного купороса составляют электрохимическую цепь



Электроды сравнения (например, хлоридсеребряный, каломельный и т. д.) характеризуются тем, что обладают стабильным и воспроизводимым значением потенциала. Еще одно их несомненное достоинство заключается в том, что их потенциал мало зависит от температуры, и сама эта зависимость известна.

Используются также другие галоидсеребряные электроды — бромсеребряный $\text{Br}^- | \text{AgBr}, \text{Ag}$ и йодсеребряный $\text{I}^- | \text{AgI}, \text{Ag}$, устройство которых и функционирование аналогичны хлоридсеребряному.

4.4.2. Электроды, в которых протекает окислительно-восстановительная реакция, но материал электрода не участвует в ней *Окислительно-восстановительные электроды*

Известны также электроды, в которых металл электрода не участвует в реакции, он является инертным проводником первого рода, т. е. только передатчиком электронов между участниками окислительно-восстановительного процесса. В результате установления равновесного состояния этот металл принимает определенное значение потенциала. Такой класс электродов называется *окислительно-восстановительными электродами*. Металлом, на котором протекает окислительно-восстановительная реакция в подобных электродах, служит чаще всего платина. В обозначении материал электрода указывается за чертой в скобках.

Окислительно-восстановительные электроды бывают простыми и сложными. В случае простых электродов электродная реакция протекает только с уменьшением степени окисления ионов, и в общем случае для электрода $\text{Ox}, \text{Red} | \text{Pt}$ она имеет вид: $\text{Ox} + ze = \text{Red}$.

Потенциал такого электрода вычисляют по классическому уравнению Нернста:

$$\varepsilon_{\text{Ox, Red}} = \varepsilon_{\text{Ox, Red}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

Рассмотрим пример простого окислительно-восстановительного электрода, в качестве которого возьмем электрод на основе двух- и четырехвалентного олова:



Электродная реакция в этом электроде, если он в гальваническом элементе расположен справа, соответствует уравнению



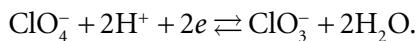
Уравнение Нернста будет следующим:

$$\varepsilon_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}}.$$

В сложных окислительно-восстановительных электродах в результате потенциалопределяющей реакции изменяются не только степени окисления ионов, но и их состав, поскольку в этом участвуют молекулы воды и ионы водорода. Схематически сложные окислительно-восстановительные электроды представляют в виде $\text{Ox, Red, H}^+ | \text{Pt}$.

Их электродный потенциал зависит от активности окисленных и восстановленных форм, а также от активности ионов H^+ в растворе.

Например, на окислительно-восстановительном электроде $\text{ClO}_4^-, \text{ClO}_3^-, \text{H}^+ | \text{Pt}$ протекает реакция



Электродный потенциал можно найти по уравнению

$$\varepsilon_{\text{ClO}_4^-, \text{ClO}_3^-} = \varepsilon_{\text{ClO}_4^-, \text{ClO}_3^-}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{ClO}_4^-} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{ClO}_3^-}} \right).$$

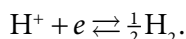
При записи уравнения Нернста учтено, что активность воды в случае разбавленных растворов можно включить в стандартный потенциал, потому что она постоянна. Из анализа этого уравнения видно, что потенциал сложного окислительно-восстановительного электрода зависит от активности ионов

водорода в растворе. Если можно обеспечить постоянство активностей других участников потенциалоопределяющей реакции, то такой окислительно-восстановительный электрод может быть использован как индикаторный при определении рН растворов. Примером такого электрода является хингидронный электрод.

Газовые электроды

Эти электроды занимают особую группу среди остальных электродов. Конечно же, наиболее важным из газовых электродов является водородный электрод (рис. 4.6).

Если записать электрохимическую реакцию в этом электроде, то получим



Скачок потенциала на границе инертный металл — раствор равен:

$$\Delta\varphi_{\text{Pt,p-p}} = \frac{\mu_{\text{H}^+}^\theta(p, T) + \mu_e - \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} = \Delta\varphi_{\text{Pt,p-p}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}.$$

Поскольку под знаком логарифма в уравнении Нернста стоят катионы водорода, то принято говорить, что этот электрод обратим относительно катионов.

Газовые электроды выделяют в особую группу в силу их конструктивных особенностей. Это электроды, у которых в электродной реакции участвует вещество в газообразном состоянии и его ионы, находящиеся в растворе. Газовый электрод состоит из инертного металла (платины), к которому подводится электрохимически активный газ. Молекулы газа адсорбируются на поверхности металла, распадаясь при этом на атомы, а адсорбированные атомы уже участвуют непосредственно в электродном процессе.

Примером газового электрода является хлорный электрод:



Электродная реакция на этом электроде имеет вид: $\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$.

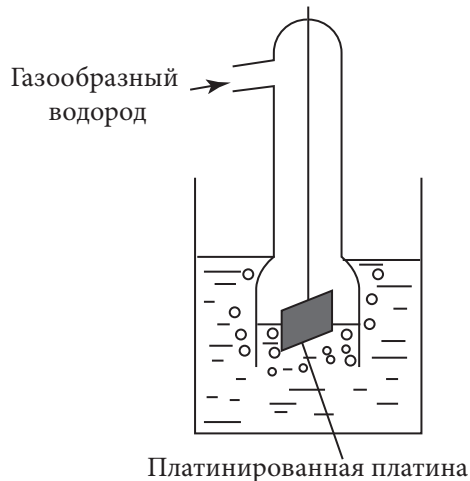


Рис. 4.6. Схематичное изображение водородного электрода

Уравнение Нернста можно записать как

$$\varepsilon_{\text{хл}} = \varepsilon_{\text{хл}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2}.$$

Если давление газообразного хлора равно 1 атм, то это уравнение преобразуется к виду

$$\varepsilon_{\text{хл}} = \varepsilon_{\text{хл}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}^2}{[c_i]^2}.$$

4.4.3. Электроды, в которых протекает обменная реакция

Кроме рассмотренных существуют электроды, в которых электродный потенциал возникает за счет перераспределения ионов между электродом и электролитом. Это *мембранные электроды*. Основной частью их является мембрана. Мембранами называют перегородки, обладающие разной проницаемостью для разных сортов ионов. По механизму проницаемости мембраны делятся на пористые и ионообменные.

Пористые мембраны обладают разной проницаемостью для разных частиц вследствие определенного размера своих пор. Так, если мембрана разграничивает воду и раствор, например, соляной кислоты, то маленькие по размеру ионы водорода H^+ из раствора кислоты могут проходить через поры мембраны, а более крупные хлоридные анионы Cl^- не смогут пройти через поры мембраны. Или пусть мембрана находится в ячейке и с одной стороны мембраны раствор соляной кислоты более концентрирован, чем с другой стороны. Очевидно, что ионы из более концентрированного раствора будут диффундировать в раствор менее концентрированный. Но через поры мембраны могут проходить только ионы водорода. Значит, возникнет перераспределение зарядов в системе: с одной стороны мембраны создастся избыток зарядов одного знака, с другой стороны — противоположного знака. Ионы будут группироваться около мембраны за счет электростатического притяжения. Возникнет мембранная разность потенциалов. За счет нее ионы водорода будут проходить через мембрану все более медленное, и в конце концов в системе установится равновесие.

При установлении равновесия мембранная разность потенциалов достигнет некоторой равновесной величины. Вот эта мембранная разность потенциалов зависит от концентрации ионов в исследуемом растворе, и данное явление можно использовать в потенциометрии.

Принцип действия ионообменных мембран (рис. 4.7) основан на процессах ионного обмена. Например, если изготовить мембрану из сульфида серебра, то в растворе нитрата серебра она будет проницаема для ионов Ag^+ , но не будет

проницаема для ионов NO_3^- . Ионов нитрата в мембране нет, ионный обмен с ними происходить не может, и мембрана для них непроницаема. Перераспределение ионов между раствором и мембраной в данном случае происходит до тех пор, пока в системе не установится равновесие, сопровождающееся возникновением скачков потенциала φ_1 и φ_2 на границах между электролитами и ионообменной мембраной. Эти скачки потенциалов называют потенциалами Доннана.

Равновесный мембранный потенциал равен разности потенциалов Доннана по обе стороны мембраны:

$$E_m = \varphi_2 - \varphi_1.$$

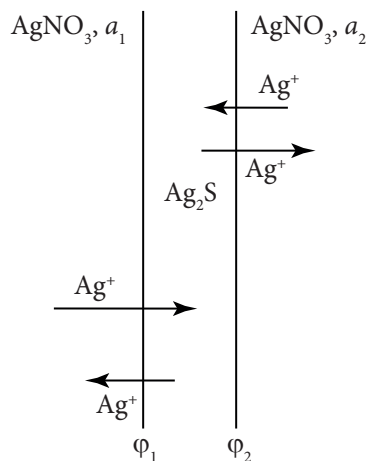


Рис. 4.7. Ионообменная мембрана

Чтобы измерить мембранный потенциал, нужно составить измерительную цепь. Электроды сравнения обладают постоянными скачками потенциалов на границе с исследуемыми растворами, и напряжение, которое можно измерить, будет зависеть только от состава исследуемых растворов. Поэтому мембраны можно использовать в потенциометрии. Но с электрохимической точки зрения пористые мембраны для аналитической химии не подходят, потому что они могут изменять мембранный потенциал под действием самых различных ионов. Они мало селективны, т.е. реагируют на концентрацию разного вида ионов. А вот ионообменные мембраны обладают высокой селективностью: потенциал на межфазной границе будет зависеть только от концентрации какого-либо одного вида ионов. Каждый тип ионообменного электрода предназначен для определения только одного вида ионов, поэтому такие электроды называются *ионоселективными*.

Мембраны ионоселективных электродов могут быть твердыми и жидкими. Твердыми мембранами являются стеклянные, кристаллические и гетерогенные. К жидким мембранам относятся не смешивающиеся с водой органические растворители с низкой диэлектрической проницаемостью (хлорбензол, толуол и др.), в которых растворены соответствующие ионогены — диэфиры фосфорной кислоты, алифатические кислоты, амины и др. В качестве растворенных веществ могут быть также органические соединения с относительно крупными молекулами (например, краун-эфиры), которые связывают ионы и переносят

их из водной среды в органическую. Принципиальное устройство ионоселективного электрода изображено на рис. 4.8.

Считается, что измеренный потенциал включает в себя не только мембранный потенциал, но и несколько постоянных составляющих: потенциал внутреннего электрода, некоторые вклады, зависящие от особенностей конструкции. Поэтому справедливо соотношение

$$E = \text{const} + E_m.$$

Известно, что мембранный потенциал подчиняется уравнению Нернста:

$$E = \text{const}' + \frac{RT}{zF} \ln a_i,$$

где a_i — активность ионов, относительно которых ионоселективный электрод обратим. Что касается константы, входящей в это уравнение, то формально это потенциал при активностях, равных единице, но это не стандартный потенциал, потому что в константе еще учитываются конструктивные особенности ионоселективных электродов. Эту постоянную обычно находят в предварительных опытах, путем калибровки каждого ионоселективного электрода по растворам с известной активностью потенциалопределяющих ионов.

Наиболее широкое применение среди ионоселективных электродов получили стеклянные электроды, которые применяются для измерения pH. Схема такого электрода приведена на рис. 4.9.

Стеклянная трубка оканчивается тонкостенным стеклянным шариком. Именно этот шарик и является мембраной. Внутри шарика залит стан-

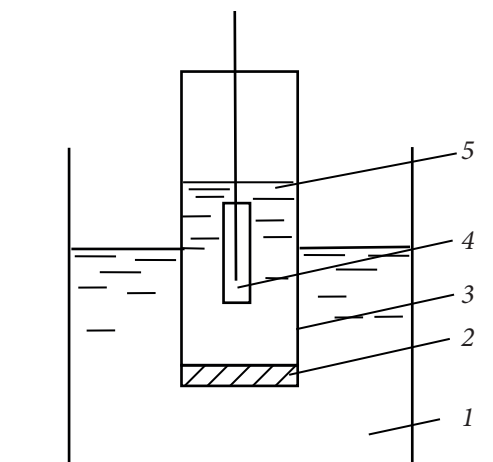


Рис. 4.8. Измерительная установка

с мембранным электродом:

- 1 — исследуемый раствор;
- 2 — мембрана; 3 — корпус;
- 4 — стандартный электрод;
- 5 — стандартный раствор

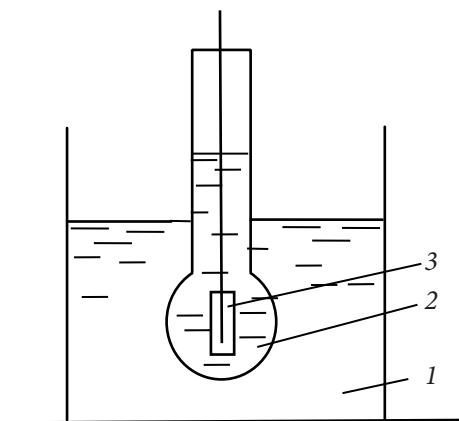


Рис. 4.9. Установка для измерения pH

стеклянным электродом:

- 1 — исследуемый раствор;
- 2 — стандартный раствор HCl;
- 3 — хлоридсеребряный электрод сравнения

дартный раствор с определенным значением рН, а в этот раствор погружен металлический электрод. Часто применяют 0,1 н раствор соляной кислоты и серебряный электрод, покрытый слоем хлорида серебра. Иногда используют раствор НВг и серебряный электрод, покрытый слоем AgBr.

Тонкая стеклянная мембрана содержит ионы натрия. Состав стекла бывает разным и зависит от предполагаемого использования стеклянного электрода.

Перед использованием любой стеклянный электрод должен быть помещен в раствор соляной кислоты. Когда такое стекло мембраны вымачивается в подкисленном соляной кислотой водном растворе, часть ионов натрия вымывается из поверхностного слоя мембраны и замещается ионами водорода из раствора. Затем, когда подготовленный стеклянный электрод будет помещен в исследуемый раствор, в котором нужно определить величину рН, эти ионы водорода быстро приходят в равновесие с ионами водорода в изучаемом растворе.

Равновесие устанавливается на обеих сторонах мембраны, но так как с внутренней стороны стекла состав раствора постоянен, то соответствующий мембранный потенциал тоже будет постоянным. Поэтому рассматривают равновесие только на внешней стороне мембраны.

Присутствующие в стекле силикатные, алюмосиликатные или другие оксиды будут практически неподвижны, создавая своеобразную жесткую сетку, в которой будут расположены небольшие подвижные катионы щелочных металлов. Когда создается контакт между стеклянной мембраной и раствором, начинается обмен ионами между ионами щелочного металла в стекле — $\text{Na}^+(\text{стекло})$ и ионами водорода в растворе — $\text{H}^+(\text{раствор})$:



Граница стекло — раствор проницаема только для катионов.

Условием межфазного равновесия заряженных частиц является равенство их электрохимических потенциалов в этих фазах, т. е. в случае ионов водорода

$$\tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{ст}} = \tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{p-p}}.$$

Из закона распределения следует, что ионы водорода и ионы металла (предположим, что это будут ионы натрия) распределяются между стеклом и раствором согласно своим коэффициентам распределения:

$$k_{\text{H}^+} = \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}^{\text{ст}}}; \quad k_{\text{Na}^+} = \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{Na}^+}^{\text{ст}}},$$

где a_{H^+} , a_{Na^+} — активности ионов водорода и натрия в растворе; $a_{\text{H}^+}^{\text{ст}}$, $a_{\text{Na}^+}^{\text{ст}}$ — активности ионов водорода и натрия в стекле.

Обозначим отношение коэффициентов распределения ионов водорода и ионов натрия в этих фазах как

$$K = \frac{k_{\text{H}^+}}{k_{\text{Na}^+}},$$

тогда, проведя некоторые преобразования, получим:

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Na}^+}^{\text{CT}}}{a_{\text{H}^+}^{\text{CT}} a_{\text{Na}^+}};$$

$$\frac{Ka_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}} = \frac{a_{\text{Na}^+}^{\text{CT}}}{a_{\text{H}^+}^{\text{CT}}};$$

$$\frac{Ka_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}} + 1 = \frac{a_{\text{Na}^+}^{\text{CT}}}{a_{\text{H}^+}^{\text{CT}}} + 1;$$

$$\frac{Ka_{\text{Na}^+} + a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}} = \frac{a_{\text{Na}^+}^{\text{CT}} + a_{\text{H}^+}^{\text{CT}}}{a_{\text{H}^+}^{\text{CT}}}.$$

Считается, что в стекле данного сорта сумма активностей ионов металла и водорода постоянна и равна активности ионов металла в исходном стекле:

$$a_{\text{H}^+}^{\text{CT}} + a_{\text{Na}^+}^{\text{CT}} = a.$$

Используя свойство пропорций, получим следующее соотношение:

$$\frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}^{\text{CT}}} = \frac{a_{\text{H}^+} + Ka_{\text{Na}^+}}{a}.$$

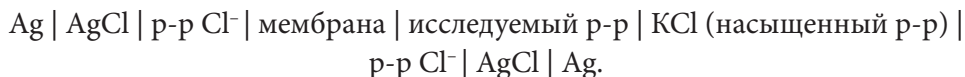
Выражение для скачка потенциала на границе стеклянная мембрана — раствор будет иметь вид:

$$\varepsilon = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} + Ka_{\text{Na}^+}).$$

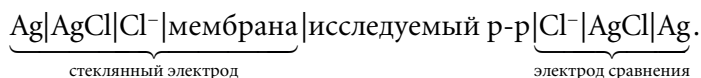
Из анализа этого уравнения видно, что потенциал границы стекло — раствор зависит от активностей ионов натрия и ионов гидроксония, т. е. поверхность стеклянной мембраны обладает свойствами и водородного и натриевого электродов.

К особенностям любого ионоселективного электрода нужно отнести то, что его потенциал нельзя измерить, потому что у ионоселективных электродов

нет электронной проводимости. Зато можно измерить разность потенциалов между двумя сторонами мембраны. Нужно для этого включить мембрану в электрохимическую цепь с двумя одинаковыми электродами и устранить диффузионный потенциал. Например, создать такую цепь:



Если выделить в этой цепи электроды, то получим



За счет того, что в такой электрохимической цепи слева и справа находятся одинаковые хлорсеребряные электроды, разность потенциалов которых практически равна нулю, определяемая ЭДС такой цепи будет связана со скачками потенциала между левой и правой сторонами мембраны и диффузионным потенциалом.

Так как состав раствора слева от мембраны остается неизменным, то потенциал является постоянным, а диффузионный потенциал φ_D небольшой и также постоянный, и все эти потенциалы можно объединить в константу. В нее также можно включить небольшую разность φ_m^0 справа и слева. Эта разность возникает из-за некоторых различий в физических и химических свойствах двух сторон мембраны и называется *потенциалом асимметрии*. Тогда потенциал стеклянного электрода выражается уравнением

$$\varphi_{\text{ст}} = \varphi_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} + Ka_{\text{M}^+}).$$

В этом уравнении уже фигурирует активность не ионов натрия, которую мы брали для примера и для упрощения вывода, а ионов металла в общем виде, потому что в ионоселективных электродах это могут быть разные металлы в зависимости от состава стекла, взятого для мембраны.

В зависимости от величины константы обмена K электрод будет селективным по отношению к ионам водорода при очень малых значениях K , когда $a_{\text{H}^+} \gg Ka_{\text{M}^+}$, или к ионам металла при больших K , когда $a_{\text{H}^+} \ll Ka_{\text{M}^+}$.

Стеклянные электроды, предназначенные для определения pH, имеют константу обмена порядка 10^{-10} – 10^{-12} , поэтому в кислых, нейтральных и даже слабощелочных средах $a_{\text{H}^+} \gg Ka_{\text{M}^+}$, и уравнение для потенциала электрода имеет вид:

$$\varphi_{\text{ст}} = \varphi_{\text{ст}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}.$$

При $a_{\text{H}^+} \ll Ka_{\text{M}^+}$, т. е. в щелочной области, уравнение преобразуется к виду

$$\varphi_{\text{ст}} = \varphi_{\text{ст}}^{\circ'} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{M}^+},$$

где

$$\varphi_{\text{ст}}^{\circ'} = \varphi_{\text{ст}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln K.$$

Каждой области рН соответствует свое значение стандартного потенциала стеклянного электрода, а наклоны прямых φ — рН в кислой и щелочной областях одинаковы по абсолютной величине и обратны по знаку. Подбором соответствующего сорта стекла можно изменить константу обмена и добиться того, что стеклянный электрод будет иметь металлическую функцию в кислых и нейтральных растворах.

В действительности в большинстве мембран наблюдаются диффузионные потоки ионов и их транспорт через толщу электрода. В стеклянных электродах диффузия ионов происходит лишь в тонких соприкасающихся слоях мембрана — электрод, а средняя часть мембраны остается неизменной. Однако во всех случаях необходимо обращать внимание на возникновение в мембране диффузионного потенциала. Принимая во внимание особенности строения стекол и ряд допущений, можно получить выражение для стеклянного электрода с учетом диффузионного потенциала:

$$\varphi_{\text{ст}} = \varphi_{\text{ст}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left(a_{\text{H}^+} + \frac{\lambda_{\text{M}^+}^*}{\lambda_{\text{H}^+}^*} Ka_{\text{H}^+} \right) = \varphi_{\text{ст}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \left(a_{\text{H}^+} + K_s a_{\text{H}^+} \right).$$

Из полученного уравнения видно, что селективность электрода зависит не только от константы обмена, но и от соотношения подвижностей обменивающихся ионов, т. е. константы селективности:

$$K_s = \frac{\lambda_{\text{M}^+}^*}{\lambda_{\text{H}^+}^*} K.$$

Перед использованием стеклянный электрод калибруют по буферному раствору с известным рН. Достоинствами стеклянного электрода являются быстрое установление потенциала, возможность работы в широком диапазоне рН, устойчивость к действию окислителей, восстановителей и веществ, отравляющих поверхность платины в водородном электроде.

Стеклянные электроды не следует вытирать или хранить в сухом виде; рекомендуется хранить их в дистиллированной воде.

Перед работой стеклянный электрод и электрод сравнения должны быть откалиброваны с помощью растворов с известным рН, чтобы исключить потенциал асимметрии в стекле.

Точность определения составляет $\pm 0,05$ рН. На точность определения не влияет присутствие газов, а также окисляющих, восстанавливающих или отравляющих (в общепринятом смысле) агентов. Кроме того, не возникает сколько-нибудь заметных солевых ошибок или ошибок, связанных с наличием белков. Измерения рН можно проводить не только в растворах, но также в эмульсиях, пастах и микрообъемах исследуемых веществ. При аккуратном обращении с электродами и хранении их в дистиллированной воде они не изменяют своих свойств со временем.

4.5. Применение метода ЭДС

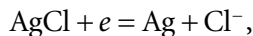
4.5.1. Экспериментальное определение средних ионных коэффициентов активности

Нужно так организовать опыт, чтобы никакие дополнительные факторы не влияли на результаты. Для этого используют гальванический элемент без переноса, т. е. без жидкостной границы, что позволяет исключить из расчетов диффузионный потенциал. Электроды выбираются таким образом, чтобы один из них был обратим по отношению к катиону исследуемого электролита, а другой — по отношению к аниону исследуемого электролита.

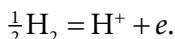
Например, нужно найти средние ионные коэффициенты активности в растворе соляной кислоты. Значит, составим ГЭ, в котором оба электрода погружены в раствор соляной кислоты. Один электрод должен быть обратимым по отношению к ионам водорода H^+ , а другой — по отношению к хлоридным анионам Cl^- . Логично составить такой гальванический элемент из водородного и хлоридсеребряного электродов. Схема правильно разомкнутого гальванического элемента:



Считаем, что давление газообразного водорода равно 1 атм. Концентрацию растворов соляной кислоты мы задаем сами при приготовлении растворов. Рассмотрим процессы на электродах. На правом электроде будет происходить восстановление ионов серебра из хлорида серебра:



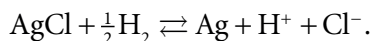
на левом — окисление водорода до ионов (для простоты будем записывать в реакциях катион водорода H^+ , а не существующий в растворах ион гидроксония H_3O^+):



Стандартные электродные потенциалы электродов при 298 К:

$$\varepsilon_{\text{AgCl,Ag,Cl}^-}^{\circ} = 0,222 \text{ В}, \quad \varepsilon_{\text{H}^+,\text{H}_2}^{\circ} = 0 \text{ В}.$$

Суммарная реакция в гальваническом элементе:



Уравнение Нернста для вычисления ЭДС такого гальванического элемента:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\prod a_i^{v_i} \right) = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-} a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{0,5}}.$$

Это же уравнение, выраженное через концентрации и коэффициенты активности, будет иметь вид:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln (c_{\text{Cl}^-} c_{\text{H}^+}) - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}^2.$$

Для графической обработки этого уравнения сгруппируем слагаемые таким образом, чтобы величины, стоящие слева, рассчитывались из опытных данных, а величины, стоящие справа, нужно было определить:

$$E + \frac{RT}{zF} \ln c_{\text{HCl}}^2 = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}.$$

Величина стандартной ЭДС электрохимической цепи E° стоит в уравнении справа, она нам известна только при 298 К. Если нужно найти значение средних ионных коэффициентов активности при других, отличных от 298 К температурах, таблицей стандартных электродных потенциалов воспользоваться нельзя. Тогда стандартную ЭДС гальванического элемента нужно находить по данным эксперимента.

Ход опытов по определению коэффициентов активности следующий: готовим серию растворов соляной кислоты различных концентраций. Составляем несколько электрохимических цепей, используя по очереди все эти раство-

ры кислоты, и измеряем ЭДС полученных цепей. Затем строим график

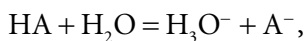
в координатах « $E + \frac{RT}{zF} \ln c_{\text{HCl}}^2 \div \sqrt{c_{\text{HCl}}}$ ».

Выбор именно таких координат обусловлен следующими соображениями: если концентрация соляной кислоты стремится к нулю, то средние ионные коэффициенты активности в этом растворе будут стремиться к единице, и тогда при нулевой концентрации раствора кислоты в правой части расчетного уравнения останется только стандартная ЭДС. С другой стороны, в области малых концентраций (c_{HCl} стремится к нулю) существует прямолинейная зависимость между логарифмом коэффициента активности и корнем квадратным из ионной силы раствора (предельный закон теории Дебая — Хюккеля). Как известно, для одно-одновалентного электролита (к этому типу и относится соляная кислота) ионная сила будет совпадать с концентрацией. Прямолинейный характер зависимости позволяет более точно провести экстраполяцию.

Чтобы определить величину стандартной ЭДС при температуре опыта, данные графика зависимости $E + \frac{RT}{zF} \ln c_{\text{HCl}}^2$ от $\sqrt{c_{\text{HCl}}}$ экстраполируют на нулевое значение концентрации. Затем рассчитывают значения среднеионных коэффициентов активности при любой интересующей нас концентрации кислоты.

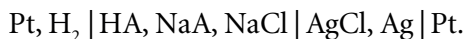
4.5.2. Экспериментальное определение константы ионизации слабой кислоты

Экспериментальное определение константы ионизации чем-то похоже на определение средних ионных коэффициентов активности, но есть и некоторые отличия. Реакция ионизации слабой кислоты, а также уравнение для константы ионизации могут быть выражены следующим образом:



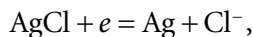
$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} [a]}.$$

Для определения константы ионизации слабой кислоты HA составляем гальванический элемент без переноса, состоящий из водородного и хлорид-серебряного электродов в растворе сложного состава. Схема такого элемента:

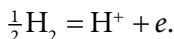


В растворе находятся слабая кислота НА, растворимая соль этой кислоты, например NaA, и хлорид натрия NaCl. Начальные концентрации веществ в растворе: $c_{\text{HA},0}$; $c_{\text{NaA},0}$; $c_{\text{NaCl},0}$.

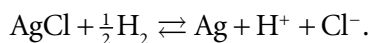
На правом электроде будет происходить восстановление:



на левом — окисление:



Суммарная реакция в гальваническом элементе:



Величину ЭДС такого гальванического элемента можно найти по уравнению Нернста:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \left(\prod a_i^{v_i} \right) = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-} a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{0,5}}.$$

Далее учтем, что давление в водородном электроде равно 1 атм, и выразим из закона равновесия для реакции ионизации слабой кислоты концентрацию ионов водорода:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_a a_{\text{HA}} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{A}^-}} = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln K_a - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{HA}][\text{Cl}^-]}{[\text{A}^-]} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\text{HA}} \gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{A}^-}}.$$

Очевидно, что концентрация аниона равна концентрации соли NaA: $[\text{A}^-] = c_{\text{NaA},0}$, а концентрация хлоридных анионов равна концентрации соли: $[\text{Cl}^-] = c_{\text{NaCl},0}$. Концентрация непродиссоциировавшей слабой кислоты практически не будет отличаться от начальной, так как кислота слабая и концентрацией ионов водорода, получаемой при ее диссоциации, в уравнении материального баланса можно пренебречь: $[\text{HA}] = c_{\text{HA},0} - [\text{H}_3\text{O}^+] \cong c_{\text{HA},0}$.

С учетом этого преобразуем уравнение Нернста и сгруппируем слагаемые уравнения для построения графика:

$$E - E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{HA},0} c_{\text{NaCl},0}}{c_{\text{NaA},0}} = - \frac{RT}{F} \ln K_a - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\text{HA}} \gamma_{\text{Cl}^-}}{\gamma_{\text{A}^-}}.$$

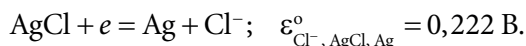
То, что стоит в уравнении слева, измеряется экспериментально и находится из справочных данных. Строим график зависимости всей левой части

уравнения от корня квадратного ионной силы раствора. Экстраполируем затем полученную зависимость на нулевую ионную силу раствора, понимая, что при этом коэффициенты активности стремятся к единице и отрезок, отсекаемый на оси ординат, будет связан с константой ионизации слабой кислоты.

4.5.3. Экспериментальное определение величины рН растворов

При потенциометрическом методе измеряют ЭДС электрохимической цепи, составленной из индикаторного электрода, потенциал которого зависит от рН раствора, и электрода сравнения.

В качестве электрода сравнения обычно применяют хлоридсеребряный электрод $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{Cl}^-$. Уравнение электродной реакции:



Уравнение Нернста:

$$\varepsilon_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}} = \varepsilon_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

А в качестве индикаторного электрода можно использовать разные электроды.

1. Определение рН с помощью водородного электрода

Электродная реакция: $\text{H}^+ + e = \frac{1}{2} \text{H}_2$.

Стандартный электродный потенциал водородного электрода при любой температуре будет равен нулю.

$$\varepsilon_{\text{H}^+, \text{H}_2} = \varepsilon_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}}.$$

Если поддерживать давление равным постоянной величине, например, единице, то потенциал водородного электрода является индикаторным по отношению к ионам гидроксония, т. е. позволяет определять потенциометрически величину рН (298 К):

$$\varepsilon_{\text{H}^+, \text{H}_2} = 0,059 \text{ рН.}$$

Электрохимическая цепь для определения рН с водородным электродом может быть представлена схемой:



Электродвижущая сила этой цепи равна разности электродных потенциалов правого и левого электродов: $E = \varepsilon_{\text{Ag}, \text{AgCl}, \text{Cl}^-} - \varepsilon_{\text{H}^+, \text{H}_2}$.

После преобразования получаем выражение, связывающее величину рН раствора с измеряемой на опыте ЭДС гальванического элемента:

$$\text{pH} = \frac{E - \varepsilon_{\text{Ag, AgCl, Cl}^-}}{0,059}.$$

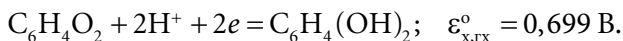
В присутствии каталитических ядов и веществ, восстанавливающихся при более положительных потенциалах, чем водород (например, двухвалентная медь в растворе), этот электрод показывает неточное значение рН. Недостатки электрода: медленное установление потенциала и необходимость использования источника водорода для работы водородного электрода.

2. Определение рН с хингидронным электродом

Хингидронный электрод — это окислительно-восстановительный электрод, представляющий собой платиновую пластину, погруженную в исследуемый раствор, в который добавлено небольшое количество хингидрона. Хингидрон — это эквимолекулярное соединение хинона и гидрохинона, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$.

В воде хингидрон малорастворим и распадается на хинон и гидрохинон. Схема электрода: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{H}_3\text{O}^+ | \text{Pt}$.

Электродная реакция:



Уравнение Нернста для этого электрода:

$$\varepsilon_{\text{x,гх}} = \varepsilon_{\text{x,гх}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{x}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{гх}}},$$

где a_{x} и $a_{\text{гх}}$ — активности хинона и гидрохинона.

Если активности хинона и гидрохинона приравнять концентрациям, то, с учетом эквимолекулярного отношения концентраций хинона и гидрохинона, уравнение Нернста для хингидронного электрода принимает вид:

$$\varepsilon_{\text{x,гх}} = \varepsilon_{\text{x,гх}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{H}^+}^2 = \varepsilon_{\text{x,гх}}^{\circ} - 0,059 \text{ pH}.$$

Для определения рН раствора составляется следующая электрохимическая цепь:



ЭДС этой цепи равна:

$$E = \varepsilon_{\text{x,гх}} - \varepsilon_{\text{Ag, AgCl, Cl}^-}.$$

Получаем соотношение для вычисления рН по данным измерения ЭДС составленного гальванического элемента:

$$\text{pH} = \frac{\varepsilon_{\text{х, гх}}^{\circ} - E - \varepsilon_{\text{Ag, AgCl, Cl}^{-}}}{0,059}.$$

Хингидронный электрод используется для определения рН в кислых и слабощелочных средах (до рН = 8). В щелочной среде гидрохинон, как слабая кислота, реагирует с ионами гидроксила, а также окисляется кислородом воздуха, поэтому нарушается эквимолекулярность смеси. Нельзя, чтобы в растворе также были окислители или восстановители. Зато он прост в устройстве и потенциал устанавливается быстро.

3. Измерение рН стеклянным электродом

Стеклянный электрод опускают в исследуемый раствор, рН которого требуется определить, и измеряют потенциал этого электрода относительно какого-либо электрода сравнения. Общая схема цепи для определения рН при помощи стеклянного электрода следующая:



Информация о строении стеклянного электрода и особенностях работы с ним приведена в разделе о типах электродов.

4.5.4. Расчет константы равновесия по данным о стандартных электродных потенциалах

Этот метод не является экспериментальным. Можно вычислить константу равновесия, исходя из справочных данных по стандартным потенциалам. Нужно только помнить, что значения стандартных потенциалов указываются в справочниках практически всегда при 298 К. Определительное выражение

константы равновесия $\ln K_r = -\frac{\Delta_r g^{\text{ст}}}{RT}$ содержит величину стандартной мольной

энергии Гиббса реакции.

Если составить мысленно некий гальванический элемент таким образом, чтобы итоговая реакция в нем совпадала бы с исследуемой нами реакцией, то вычисляя стандартную ЭДС этого гальванического элемента E° по электродным потенциалам, можно найти затем и константу равновесия итоговой реакции.

Известно, что $-\Delta_r g^{\text{ст}} = zFE^{\circ}$.

Решая эти уравнения совместно, получим:

$$\ln K_r = \frac{zF}{RT} E^0;$$

$$E^0 = \varepsilon_+^0 - \varepsilon_-^0 = \varepsilon_{\text{прав}}^0 - \varepsilon_{\text{лев}}^0.$$

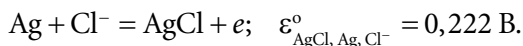
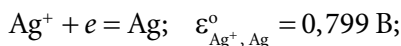
4.5.5. Определение произведения растворимости малорастворимой соли или оксида

Для этой цели мысленно составляют ГЭ из электрода второго рода, где в качестве малорастворимого соединения используется та соль, произведение растворимости (ПР) которой нам надо определить, и электрода первого рода с металлом той же природы и в той же степени окисления, что и металл в соли малорастворимого соединения.

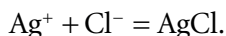
Например, нам надо определить произведение растворимости соли AgCl. Составляем гипотетический гальванический элемент:



Электродные реакции:



Итоговая токообразующая реакция:



Константа равновесия этой реакции обратна величине произведения растворимости хлористого серебра:

$$K_r = \frac{1}{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}} = \frac{1}{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}.$$

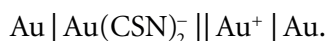
Следовательно, рассчитав стандартную ЭДС гальванического элемента, можно найти и величину произведения растворимости данной соли.

4.5.6. Определение константы устойчивости комплексного иона

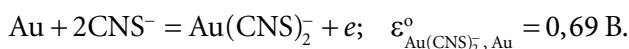
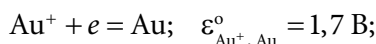
В случае определения константы устойчивости комплексного иона надо составить гипотетический гальванический элемент, суммарная реакция в котором совпадала бы или была бы связанной с уравнением, характеризующим образование данного комплексного иона. Тогда константа равновесия данной

реакции позволит определить константу устойчивости интересующего нас комплексного иона.

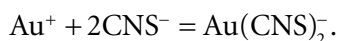
Например, нужно найти константу устойчивости комплекса $\text{Au}(\text{CNS})_2$ при 298 К. Находим в справочнике величины стандартных электродных потенциалов, где восстановление происходит просто из иона золота и из комплексного иона, нас интересующего. Составляем гипотетический гальванический элемент



Электродные реакции:



Суммарная реакция в гальваническом элементе:

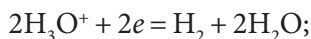


Константа равновесия этой реакции и есть константа устойчивости комплекса $\text{Au}(\text{CNS})_2^-$. Константу равновесия вычисляем, используя значения стандартных электродных потенциалов при 298 К.

4.6. Графические методы описания окислительно-восстановительных равновесий

Если в полуреакции (реакции на электродах гальванического элемента) принимают участие ионы гидроксония H_3O^+ или гидроксила OH^- , то их активность будет входить в уравнение Нернста, т.е. электродный потенциал будет изменяться в зависимости от величины рН.

Например, рассмотрим реакции восстановления, записанные для водородного электрода и разных по величине рН сред. В кислой среде электрод обозначается как $\text{H}_3\text{O}^+ \mid \text{H}_2(\text{Pt})$. Электродная реакция и уравнение Нернста имеют вид:

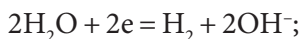


$$\varepsilon_{\text{H}^+, \text{H}_2} = \varepsilon_{\text{H}^+, \text{H}_2}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}. \quad \varepsilon_{\text{H}^+, \text{H}_2}^\circ = 0 \text{ В}.$$

Если давление, под которым пропускается водород, равно 1 атм, а температура раствора 298 К, то уравнение можно упростить до вида

$$\varepsilon_{\text{вод}} = -0,0295 \lg p_{\text{H}_2} + 0,059 \lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -0,059 \text{ pH}.$$

В щелочной среде водородный электрод обозначается как $\text{OH}^- | \text{H}_2(\text{Pt})$. Электродные реакции и уравнение Нернста будут следующими:



$$\varepsilon_{\text{H}_2, \text{OH}^-} = \varepsilon_{\text{H}_2, \text{OH}^-}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{OH}^-}^2 p_{\text{H}_2}; \quad \varepsilon_{\text{H}_2, \text{OH}^-}^{\circ} = -0,828 \text{ В}.$$

Дальнейшее преобразование приводит к соотношению

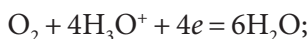
$$\varepsilon_{\text{H}_2, \text{OH}^-} = -0,828 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_w^2}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2} p_{\text{H}_2}.$$

А при единичном давлении и температуре 298 К из этого уравнения получается снова уравнение зависимости электродного потенциала водородного электрода от pH:

$$\varepsilon_{\text{H}_2, \text{OH}^-} = -0,828 - 0,059 \text{ pH} + 0,828 = -0,059 \text{ pH};$$

$$\varepsilon_{\text{H}^+, \text{H}_2}^{\circ} = \varepsilon_{\text{H}_2, \text{OH}^-}^{\circ} - 0,0591 \lg K_w.$$

В кислой среде кислородный электрод обозначается как $\text{H}_3\text{O}^+ | \text{O}_2(\text{Pt})$. Электродная реакция и уравнение Нернста имеют вид:

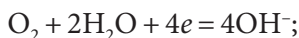


$$\varepsilon_{\text{H}^+, \text{O}_2} = \varepsilon_{\text{H}^+, \text{O}_2}^{\circ} + \frac{RT}{4F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+}^4 p_{\text{O}_2}, \quad \varepsilon_{\text{H}^+, \text{O}_2}^{\circ} = 1,229 \text{ В}.$$

Если давление, под которым пропускается кислород, равно 1 атм, температура раствора 298 К, то получим уравнение зависимости электродного потенциала кислородного электрода от pH:

$$\varepsilon_{\text{H}^+, \text{O}_2} = 1,229 - 0,059 \text{ pH}.$$

В нейтральной и щелочной среде кислородный электрод обозначается как $\text{OH}^- | \text{O}_2(\text{Pt})$. Электродная реакция и уравнение Нернста имеют вид:



$$\varepsilon_{\text{O}_2, \text{OH}^-} = \varepsilon_{\text{O}_2, \text{OH}^-}^{\circ} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4}, \quad \varepsilon_{\text{O}_2, \text{OH}^-}^{\circ} = 0,401 \text{ В.}$$

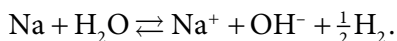
$$\varepsilon_{\text{O}_2, \text{OH}^-} = 0,401 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^4 p_{\text{O}_2}}{K_{\text{W}}^4} = 1,229 - 0,059 \text{ рН.}$$

На основании полученных зависимостей строится диаграмма электрохимической устойчивости воды (рис. 4.10).

Анализируя эту диаграмму, всегда можно предсказать, как будут себя вести разные ионы в водных растворах различной кислотности. Так, окислительно-восстановительные системы с потенциалами, меньшими, чем потенциалы водородного электрода, в водной среде будут неустойчивы. Их восстановленная форма будет реагировать с ионами гидроксония в кислых средах и молекулами воды в нейтральных и щелочных.

Например, пара $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ характеризуется стандартным электродным потенциалом $\varepsilon_{\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}}^{\circ} = -0,409 \text{ В}$. Значит, в водных растворах в кислой среде будет протекать реакция: $\text{Cr}^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + \frac{1}{2} \text{H}_2$.

Стандартный электродный потенциал натриевого электрода равен $\varepsilon_{\text{Na}^+, \text{Na}}^{\circ} = -2,711 \text{ В}$. Можно ожидать, что вода выступит окислителем и будет разлагаться с выделением водорода:



Вода может выступать и восстановителем, разлагаясь с выделением кислорода. Это будет происходить в области, находящейся выше, чем зависимость электродного потенциала кислородного электрода от рН. Например, стандартный электродный потенциал кобальтового окислительно-восстановительного электрода равен: $\varepsilon_{\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}}^{\circ} = 1,808 \text{ В}$. Реакция, протекающая в кислом водном растворе, будет такой:



Интересно ведут себя системы, электродные потенциалы которых на-

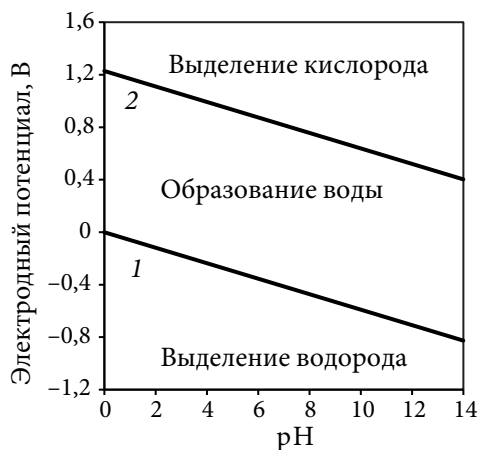


Рис. 4.10. Диаграмма электрохимической устойчивости воды: зависимость электродного потенциала водородного электрода (линия 1) и кислородного электрода (линия 2) от рН

ходятся в поле между линией водородного и кислородного электродов. В водных растворах восстановленная форма этих электродов взаимодействует с растворенным в воде кислородом. Например, в кислой среде цинк окисляется по реакции

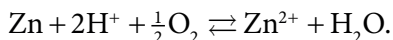


Диаграмма электрохимической устойчивости воды относится к диаграммам Пурбе, которые отражают зависимость потенциала от величины рН. Эти диаграммы используются для оценки термодинамической устойчивости окислительно-восстановительных систем в водных растворах.

Диаграммы «потенциал — рН», или диаграммы Пурбе, диаграммы доминирующих форм, были довольно популярны в XX в. Считалось, что они являются удобной формой изображения окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств элемента. И хотя такие диаграммы дают упрощенную картину, отражая только те данные, которые использованы при их построении, однако часто они являются ценными в том смысле, что позволяют предсказать направление и течение окислительно-восстановительных реакций.

В настоящее время интерес к таким диаграммам снизился, но для нашего учебного курса интересны даже не сами диаграммы, а рассуждения и подходы при их построении. Ведь при построении диаграммы используются физико-химические особенности многих процессов, наблюдаемых в ионных системах, и эти особенности находят графическое отображение.

Рассмотрим способы формирования диаграммы Пурбе для системы «железо — вода». Начнем со сбора справочной информации о стандартных электродных потенциалах окислительно-восстановительных реакций, содержащих железо в разных степенях окисления, о величинах произведения растворимости труднорастворимых гидроокисей железа (II) и железа (III).

Можно ожидать, что на координатной плоскости будут области преобладания, т. е. области, в которых находятся фазы в виде железа металлического; железа (II) и железа (III); гидроокисей $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

В табл. 3 приведены известные справочные данные. Справочные данные о величине стандартных электродных потенциалов известны не для всех предполагаемых реакций (нет данных по реакции 5). Но стандартный электродный потенциал реакции 5 можно вычислить по правилу Лютера, используя соотношение между энергией Гиббса и электродным потенциалом.

Рассмотрим линейную комбинацию следующих реакций:

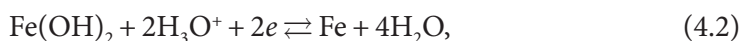
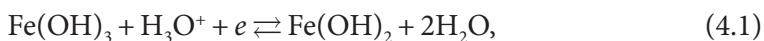


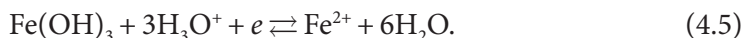


Таблица 3

Справочные данные

№ реакции (линии)	Уравнение реакции	ϵ° , В	Произведение растворимости
1	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44	—
2	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,77	—
3	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	—	$3,8 \cdot 10^{-38}$
4	$\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	—	$1,65 \cdot 10^{-15}$
5	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_3\text{O}^+ + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	—	—
6	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,047	—
7	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}_3\text{O}^+ + e \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,271	—

Реакцию 5 можно получить, если первые три реакции учесть в алгебраической сумме с плюсом, а четвертую — с минусом. Произведя суммирование, получим



Следовательно, стандартная мольная энергия Гиббса реакции (4.5) будет равна:

$$\Delta_r g_{(4.5)}^\circ = \Delta_r g_{(4.1)}^\circ + \Delta_r g_{(4.2)}^\circ + \Delta_r g_{(4.3)}^\circ - \Delta_r g_{(4.4)}^\circ. \quad (4.6)$$

Каждый из вкладов в правой части уравнения, в свою очередь, можно вычислить по формуле

$$\Delta_r g^\circ = -zF\epsilon^\circ.$$

С учетом этой формулы, произведя преобразования (деление каждого члена уравнения на $-F$), можно записать уравнение (4.6) следующим образом:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Fe}^{2+}}^\circ &= \epsilon_{\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Fe}(\text{OH})_2}^\circ + 2\epsilon_{\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Fe}}^\circ + \epsilon_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^\circ - 3\epsilon_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}}^\circ = \\ &= 0,271 + 2(-0,047) + 0,771 + 3(-0,037) = 1,059 \text{ В}. \end{aligned}$$

Рассмотрим, как формируются линии на диаграмме. Конечно, каждая из окислительно-восстановительных реакций (табл. 3) может протекать в двух

направлениях в зависимости от условий эксперимента (второй полуреакции), но предположим, что все они протекают как восстановительные.

В реакции 1 (рис. 4.11, линия 1) двухвалентное железо восстанавливается до металлического состояния, при этом электродный потенциал не зависит от pH среды:

$$\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}} = \varepsilon_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Fe}^{2+}}.$$

В координатах диаграммы Пурбе это равновесие отразится прямой линией, параллельной оси pH. Будем считать, что активность двухвалентного железа равна единице, поэтому линия будет параллельна при значении электродного потенциала, равного $-0,44$ В. Выше этой линии будут преимущественно находиться ионы Fe^{2+} , ниже — металлическое железо.

Реакция 2 (рис. 4.11, линия 2) соответствует равновесию между ионами трех- и двухвалентного железа. Электродный потенциал и этой реакции не является функцией pH:

$$\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

На диаграмме это равновесие отобразится тоже параллельной оси pH линией. Принимаем, что отношение активностей трехвалентного и двухвалентного железа равно единице. Следовательно, линия пойдет на уровне электродного потенциала, равного $0,77$ В. Выше этой линии железо будет находиться преимущественно в виде трехвалентного, ниже линии — в виде иона Fe^{2+} .

Реакция 3 (рис. 4.11, линия 3) описывает равновесие в насыщенном растворе малорастворимой гидроокиси трехвалентного железа. Константа равновесия равна произведению растворимости и может быть выражена как

$$\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = a_{\text{Fe}^{3+}} (a_{\text{OH}^-})^3.$$

Чтобы связать полученное выражение с координатами диаграммы, выразим активность ионов гидроксидов через ионное произведение воды и активность ионов гидроксония:

$$a_{\text{OH}^-} = \frac{K_w}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}.$$

Теперь имеем

$$\text{ПР}_{\text{Fe(OH)}_3} = \frac{a_{\text{Fe}^{3+}} K_W^3}{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})^3}.$$

В полученное выражение входит активность ионов гидроксония, следовательно, равновесие будет связано с рН, и чтобы это можно было отобразить на диаграмме, переводим все величины данного выражения в форму отрицательных десятичных логарифмов:

$$-\lg \text{ПР}_{\text{Fe(OH)}_3} = -\lg a_{\text{Fe}^{3+}} - 3\lg K_W + 3\lg(a_{\text{H}_3\text{O}^+}),$$

$$\text{рПР}_{\text{Fe(OH)}_3} = \text{р}a_{\text{Fe}^{3+}} + 3\text{р}K_W - 3\text{рН}.$$

Если снова сделать допущение, что активность ионов трехвалентного железа единичная, то располагая значениями остальных термодинамических констант, можно вычислить значение рН, при котором можно нанести линию равновесия реакции 3 на диаграмму:

$$\text{рН} = \text{р}K_w - \frac{1}{3}\text{рПР}_{\text{Fe(OH)}_3} = 14 - \frac{1}{3} \cdot 37,42 = 1,53.$$

Эту линию наносят параллельно оси потенциалов в области, где существует описанное равновесие, а именно рядом с ионами трехвалентного железа, пересекая линию равновесия 2.

Похожий процесс наблюдается и в реакции 4 (рис. 4.11, линия 4). Только тут речь идет о равновесии в насыщенном растворе гидроокиси двухвалентного железа. Уравнение линии на диаграмме Пурбе (при единичной активности ионов Fe^{2+}) будет иметь вид:

$$\text{рН} = \text{р}K_w - \frac{1}{2}\text{рПР}_{\text{Fe(OH)}_2} = 14 - \frac{1}{2} \cdot 14,78 = 6,6.$$

Линию наносят параллельно оси потенциалов, пересекая линию равновесия 1. Для реакции 5 (рис. 4.11, линия 5) уравнение Нернста можно записать как

$$\varepsilon_{\text{Fe(OH)}_3, \text{Fe}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Fe(OH)}_3, \text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe(OH)}_3} a_{\text{H}_3\text{O}^+}^3}.$$

Активность веществ, находящихся в твердой фазе, принято выражать в шкале мольных долей, поэтому она равна единице. Учтем значение констант и то, что температура построения диаграммы равна 298 К, и получим

$$\varepsilon_{\text{Fe(OH)}_3, \text{Fe}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Fe(OH)}_3, \text{Fe}^{2+}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Fe}^{2+}} - 3 \cdot 0,059 \text{рН}.$$

Приняв активность двухвалентного железа равной единице и подставив значение стандартного электродного потенциала $\varepsilon_{\text{Fe(OH)}_3, \text{Fe}^{2+}}^0$, получим уравнение прямой линии, характеризующей данное равновесие, в координатах диаграммы:

$$\varepsilon_{\text{Fe(OH)}_3, \text{Fe}^{2+}} = 1,059 - 0,177 \text{ pH}.$$

Эта линия пройдет от линии равновесия между ионами Fe^{3+} и гидроокисью Fe(OH)_3 (от линии 3) до линии равновесия между Fe^{2+} и гидроокисью Fe(OH)_2 (до линии 4). Она будет разделять диаграмму на область, в которой преобладают ионы Fe^{2+} (слева, ниже линии), и область, в которой преобладает гидроокись трехвалентного железа (справа, выше линии).

В реакции 6 (рис. 4.11, линия 6) происходит восстановление двухвалентного железа до металла из гидроокиси двухвалентного железа. Понятно, что эта реакция будет протекать при таком значении pH, при котором железо (II) существует именно в виде гидроокиси, т. е. при $\text{pH} > 6,6$.

Уравнение Нернста будет иметь следующий вид:

$$\varepsilon_{\text{Fe(OH)}_2, \text{Fe}} = \varepsilon_{\text{Fe(OH)}_2, \text{Fe}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Fe}}}{a_{\text{Fe(OH)}_2} a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}.$$

Учитывая, что активности твердых фаз равны единице, и рассматривая расчет при 298 К, получим

$$\varepsilon_{\text{Fe(OH)}_2, \text{Fe}} = -0,047 - 0,059 \text{ pH}.$$

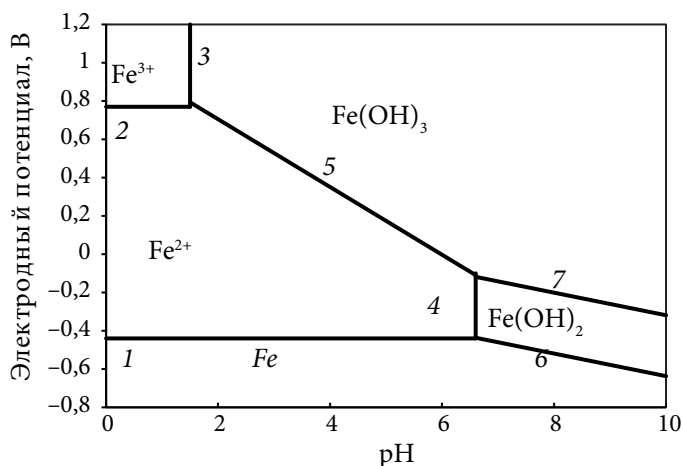


Рис. 4.11. Упрощенная диаграмма доминирующих форм для системы «железо — вода»: цифрами указаны номера реакций, равновесия которых изображены на диаграмме

В реакции 7 (рис. 4.11, линия 7) происходит восстановление трехвалентного железа из гидроокиси в двухвалентное, тоже в виде гидроокиси. Уравнение Нернста будет иметь вид:

$$\varepsilon_{\text{Fe(OH)}_3, \text{Fe(OH)}_2} = \varepsilon_{\text{Fe(OH)}_3, \text{Fe(OH)}_2}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe(OH)}_2}}{a_{\text{Fe(OH)}_3} a_{\text{H}_3\text{O}^+}};$$

$$\varepsilon_{\text{Fe(OH)}_3, \text{Fe(OH)}_2} = 0,271 - 0,059 \text{ рН}.$$

Теперь можно построить упрощенную диаграмму доминирующих форм (рис. 4.11).

Для построения полной диаграммы системы «железо — вода» нужно учесть наличие таких соединений, как магнетит Fe_3O_4 и феррат (VI) FeO_4^{2-} , гидролиз ионов двух- и трехвалентного железа, реакции растворителя.

Упражнения для самоконтроля

4.1. Покажите, как влияет размер катиона хлоридных солей щелочных металлов на величину диффузионного потенциала.

4.2. Обоснуйте теоретически, почему окислительно-восстановительный электрод на основе хингидрона можно использовать как индикаторный по отношению к концентрации водородных ионов только до $\text{pH} = 8$.

4.3. В какой области pH при 298 К можно при помощи иона HCrO_4^- окислить этиловый спирт до ацетальдегида, но не окислить при этом гидрохинон до хинона? (В реакционной смеси отношения активностей всех окисленных форм к активностям соответствующих восстановленных форм равны единице.)

4.4. Известно, что в растворах химического меднения иногда может наблюдаться образование мелкодисперсной металлической меди в объеме раствора. Объясните причину этого явления и попытайтесь найти способы устранения этого нежелательного процесса.

5. ТЕРМОДИНАМИКА ИОННЫХ СИСТЕМ

5.1. Основные уравнения термодинамики

Для описания состояния ионных систем используются те же уравнения, которые использовались в случае идеальных и реальных растворов неэлектролитов. Однако использование этих уравнений требует знания и применения коэффициентов активностей.

Как известно, выражение для химического потенциала компонента идеального раствора имеет вид:

$$\mu_k = \mu_k^{\text{ст}}(p, T) + RT \ln N_k.$$

Если раствор не идеальный, а реальный (но это все еще раствор неэлектролита, т. е. раствор, не содержащий ионов), то выражение становится следующим:

$$\mu_k = \mu_k^{\text{ст}}(p, T) + RT \ln(N_k \gamma_k^N) = \mu_k^{\text{ст}}(p, T) + RT \ln a_k.$$

По аналогии с этим выражением обычно записывают уравнение и для компонента раствора электролита, т. е. для иона:

$$\mu_n = \mu_n^{\text{ст}}(p, T) + RT \ln a_n.$$

Еще одно важнейшее уравнение теории растворов — уравнение Гиббса — Дюгема. В случае бинарного раствора неэлектролита это уравнение выглядит следующим образом:

$$d\mu_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\mu_2.$$

Это уравнение показывает, что химические потенциалы компонентов раствора связаны между собой. Если раствор неидеальный, то химический потенциал компонента раствора равен:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(N_i \gamma_i^N) = \mu_i^0 + RT \ln a_i.$$

Продифференцируем это уравнение при постоянной температуре:

$$d\mu_i = RT d \ln(N_i \gamma_i^N) = RT d \ln a_i.$$

Если в это равенство подставить значение $d\mu_i$, то получим

$$n_1 d \ln a_1 = -n_2 d \ln a_2 \quad \text{или} \quad d \ln a_1 = -\frac{n_2}{n_1} d \ln a_2.$$

Умножив правую часть уравнения на единицу и представив ее в виде общего числа молей, деленного на общее число молей, получим

$$d \ln a_1 = -\frac{N_2}{N_1} d \ln a_2.$$

Преобразуем последнее уравнение:

$$N_1 d \ln \gamma_1 + N_1 d \ln N_1 + N_2 d \ln N_2 + N_2 d \ln \gamma_2 = 0.$$

После сокращения получаем

$$N_1 d \ln \gamma_1 = -N_2 d \ln \gamma_2 \quad \text{или} \quad d \ln \gamma_1 = -\frac{N_2}{N_1} d \ln \gamma_2.$$

5.2. Термодинамические свойства ионов

Для ионных систем очень важным является вопрос о термодинамических свойствах ионов. К таким свойствам относятся мольная энтальпия и энергия Гиббса образования иона, мольные энтропия и теплоемкость иона. Подход к этим понятиям во многом схож с подходом, который использовался при определении термодинамических свойств чистых веществ и соединений. Поэтому начнем рассмотрение этого вопроса с информации, используемой ранее.

Учитывая, что в химических реакциях элементы друг в друга не превращаются, в качестве нуля отсчета берут совокупность всех химических элементов в виде простых веществ, находящихся в наиболее устойчивых формах при 25 °С. Например, углерод берут в виде графита, бром в виде жидкости. Исключения сделаны для фосфора и олова, для которых в качестве базисного вещества

приняты белые модификации — белый фосфор (P_4) и белое олово (β -олово), которые более доступны. Эта выбранная совокупность простых веществ образует базис для проведения термодинамических расчетов, а каждое простое вещество становится базисным веществом.

Например, нам нужно рассчитать стандартную мольную энтальпию реакции $\Delta_r h^\circ$ и стандартную мольную энергию Гиббса реакции $\Delta_r g^\circ$.

Под стандартной мольной энтальпией и энергией Гиббса образования вещества A понимают мольное изменение энтальпии и энергии Гиббса в реакции

$$\sum_k \nu_k B_k = A,$$

где B_k — базисные вещества; A — вещество, энтальпию образования которого мы рассматриваем.

Реакцию образования принято записывать с единичным стехиометрическим числом вещества.

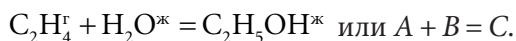
Стандартная мольная энтальпия образования вещества k обозначается $\Delta h_{k,\text{обр}}^\circ$; стандартная мольная энергия Гиббса образования вещества k обозначается $\Delta g_{k,\text{обр}}^\circ$.

Для базисных веществ в любых стандартных состояниях принимают

$$\Delta h_{k,\text{обр}}^\circ = 0, \quad \Delta g_{k,\text{обр}}^\circ = 0.$$

Рассмотрим подробнее, каким образом линейная комбинация реакций образования веществ позволяет вычислить стандартную мольную величину энтальпии реакции.

Пусть мы изучаем химическую реакцию r :



Запишем реакции образования каждого из компонентов этой реакции из базисных веществ:

1. $2C^{тв} + 2H_2^r = C_2H_4^r$	$\Delta h_{A,\text{обр},298}^\circ$
2. $0,5O_2^r + H_2^r = H_2O^*$	$\Delta h_{B,\text{обр},298}^\circ$
3. $2C^{тв} + 3H_2^r + 0,5O_2^r = C_2H_5OH^*$	$\Delta h_{C,\text{обр},298}^\circ$

Уравнение химической реакции r получается, если сложить уравнения (1) и (2), взятые с минусом, с уравнением (3), взятым с плюсом. Следовательно, стандартная мольная энтальпия реакции тоже может быть найдена, если найти сумму стандартных мольных энтальпий образования веществ — компонентов

реакции, с учетом их стехиометрических чисел в химической реакции. Тогда получим

$$\nu_A \Delta h_{A, \text{обр}, 298}^{\circ} + \nu_B \Delta h_{B, \text{обр}, 298}^{\circ} + \nu_C \Delta h_{C, \text{обр}, 298}^{\circ} = -\Delta h_{A, \text{обр}, 298}^{\circ} - \Delta h_{B, \text{обр}, 298}^{\circ} + \Delta h_{C, \text{обр}, 298}^{\circ}.$$

Переходя к выражениям в общем виде, можно отметить, что если в линейную комбинацию входят реакции образования химических соединений из простых веществ, записанные относительно единственного продукта с единичным стехиометрическим коэффициентом, то стандартное мольное изменение экстенсивного свойства за счет протекания реакции может быть найдено:

$$\Delta_r e^{\text{ст}} = \sum_k \nu_{kr} \Delta e_{k, \text{обр}}^{\text{ст}}.$$

Например, для расчета стандартной мольной энтальпии какой-либо реакции используют формулу

$$\Delta_r h^{\text{ст}} = \sum_k \nu_{kr} \Delta h_{k, \text{обр}}^{\text{ст}}.$$

Стандартная мольная энтальпия образования вещества k будет зависеть от температуры. В справочниках приведены значения стандартных мольных энтальпий образования веществ при температуре 298 К: $\Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\circ}$, Дж/моль.

Стандартную мольную энтальпию реакции r при температуре 298 К легко рассчитать по справочным данным:

$$\Delta_r h_{(298)}^{\text{ст}} = \sum_k \nu_k \Delta h_{k, \text{обр}, 298}^{\circ}.$$

Вернемся к термодинамическим свойствам ионов. Термодинамическое свойство полностью диссоциированного электролита (например, пусть это будет соль $M_{v+}A_{v-}$) в стандартном водном растворе равно сумме термодинамических свойств ионов с учетом стехиометрических коэффициентов ионов в молекуле электролита.

Обычно корректная запись такого типа свойств содержит много дополнительной информации, вынесенной в верхние или нижние индексы при символе самого свойства. Так, мольная энтальпия образования электролита $M_{v+}A_{v-}$ в стандартном водном растворе при температуре 298 К будет обозначена следующим образом: $\Delta h_{M_{v+}A_{v-}, \text{обр}, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, 298}^{\text{ст}}$.

Если рассматривать только водные растворы в стандартном состоянии при температуре 298 К, то запись можно упростить: $\Delta h_{M_{v+}A_{v-}, \text{обр}, \text{р-р}}^{\text{ст}}$.

Для стандартных термодинамических свойств ионов справедливы ранее выведенные соотношения:

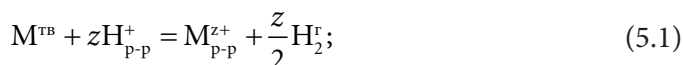
$$\Delta g_{k, \text{обр}, p-p}^{\text{CT}} = \Delta h_{k, \text{обр}, p-p}^{\text{CT}} - T \Delta s_{k, \text{обр}, p-p}^{\text{CT}};$$

$$\left(\frac{\partial \Delta g_{k, \text{обр}, p-p}^{\text{CT}}}{\partial T} \right)_p = -\Delta s_{k, \text{обр}, p-p}^{\text{CT}};$$

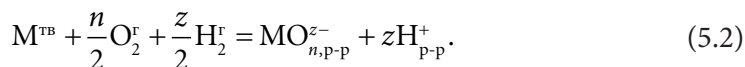
$$\left(\frac{\partial \Delta h_{k, \text{обр}, p-p}^{\text{CT}}}{\partial T} \right)_p = -\Delta c_{p, k, \text{обр}, p-p}^{\text{CT}}.$$

Реакции образования ионов в стандартном водном растворе могут быть записаны следующим образом:

— для одноатомных ионов:



— для многоатомных ионов, например кислородсодержащих анионов типа MO_n^{z-} :



Стандартной мольной энтальпией образования иона в растворе называется стандартная мольная энтальпия реакции типа (5.1) или (5.2) при давлении 1 атм. Рассчитаем стандартную мольную энтальпию реакции (5.1):

$$\Delta_r h^{\text{CT}} = \Delta h_{M^{z+}, \text{обр}, p-p}^{\text{CT}} + \frac{z}{2} \Delta h_{H_2, \text{обр}, \text{г}}^{\text{CT}} - \Delta h_{M, \text{обр}, \text{ТВ}}^{\text{CT}} - z \Delta h_{H^+, \text{обр}, p-p}^{\text{CT}}.$$

Стандартные энтальпии образования простых веществ в стандартном состоянии при любой температуре принято считать равными нулю, $\Delta h_{H_2, \text{обр}, \text{г}}^{\text{CT}}$ и $\Delta h_{M, \text{обр}, \text{ТВ}}^{\text{CT}}$. Энтальпия образования иона водорода в стандартном растворе тоже принимается равной нулю. Тогда наше уравнение преобразуется к виду

$$\Delta_r h^{\text{CT}} = \Delta h_{M^{z+}, \text{обр}, p-p}^{\text{CT}}.$$

То, что энтальпия образования иона водорода в стандартном растворе принимается равной нулю, ни в коей мере не вносит какого-либо приближения в расчеты, потому как при суммировании стандартных энтальпий образования ионов, составляющих электролит, получаем действительную величину, не за-

висящую от нашего допущения о нулевом значении энтальпии образования иона водорода.

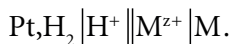
Запишем, например, чему равна молярная энтальпия CaCl_2 в стандартном состоянии в водном растворе при 298 К:

$$\Delta h_{\text{CaCl}_2, \text{обр,р-р}}^{\text{ст}} = \Delta h_{\text{Ca}^{2+}, \text{обр,р-р}}^{\text{ст}} + 2\Delta h_{\text{Cl}^-, \text{обр,р-р}}^{\text{ст}},$$

где $\Delta h_{\text{Ca}^{2+}, \text{обр,р-р}}^{\text{ст}}$ и $\Delta h_{\text{Cl}^-, \text{обр,р-р}}^{\text{ст}}$ — молярные энтальпии образования ионов в стандартном водном растворе при 298 К.

Стандартная энергия Гиббса образования иона в растворе может быть найдена несколькими методами. Рассмотрим один из них — расчет этой величины по стандартному электродному потенциалу соответствующего металла.

В этом методе используют гипотетический гальванический элемент, состоящий из данного электрода и стандартного водородного электрода:



В этом гальваническом элементе протекают следующие реакции:

- катодная: $\text{M}^{z+} + ze = \text{M}$;
- анодная: $\frac{z}{2}\text{H}_2 = z\text{H}^+ + ze$;
- итоговая: $\text{M}^{z+} + \frac{z}{2}\text{H}_2 = \text{M} + z\text{H}^+$.

Стандартная ЭДС такого гальванического элемента равна стандартному потенциалу электрода $\varepsilon_{\text{M}^{z+}, \text{М}}^0$, так как стандартный потенциал водородного электрода равен нулю.

Стандартное изменение энергии Гиббса итоговой реакции в гальваническом элементе связано с ЭДС этого элемента соотношением $-\Delta_r g^{\text{ст}} = zFE^0$, а в нашем примере это будет выражение $-\Delta_r g^{\text{ст}} = zF\varepsilon_{\text{M}^{z+}, \text{М}}^0$.

Но стандартное молярное изменение энергии Гиббса итоговой реакции можно выразить по-другому:

$$\Delta_r g^{\text{ст}} = z\Delta g_{\text{H}^+, \text{обр,р-р}}^{\text{ст}} + \Delta g_{\text{М, обр,тв}}^{\text{ст}} - \frac{z}{2}\Delta g_{\text{H}_2, \text{обр,г}}^{\text{ст}} - \Delta g_{\text{M}^{z+}, \text{обр,р-р}}^{\text{ст}}.$$

По условиям выбора стандартного состояния $\Delta g_{\text{H}^+, \text{обр,р-р}}^{\text{ст}} = 0$; $\Delta g_{\text{М, обр,тв}}^{\text{ст}} = 0$; $\Delta g_{\text{H}_2, \text{обр,г}}^{\text{ст}} = 0$. Значит, $\Delta_r g^{\text{ст}} = -\Delta g_{\text{M}^{z+}, \text{обр,р-р}}^{\text{ст}}$.

Отсюда определяем стандартную молярную энергию Гиббса образования иона:

$$\Delta g_{\text{M}^{z+}, \text{обр,р-р}}^{\text{ст}} = zF\varepsilon_{\text{M}^{z+}, \text{М}}^0.$$

Например, вычислим стандартную молярную энергию Гиббса иона Zn^{2+} в водном растворе, $\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$.

$$\Delta g_{\text{Zn}^{2+}, \text{обр,р-р}}^{\text{ст}} = 2F\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^{\circ} = 2 \cdot 96485(-0,763) = -147240 \text{ Дж/моль.}$$

Стандартную мольную энтропию иона можно вычислить по температурной зависимости стандартной ЭДС гальванического элемента. Как будет показано дальше, стандартная мольная энтропия итоговой реакции, протекающей в гальваническом элементе, связана с величиной стандартной ЭДС этого элемента следующим уравнением:

$$\Delta_r s^{\text{ст}} = zF \left(\frac{dE^{\circ}}{dT} \right).$$

При известных значениях неионных участников реакции, протекающей в гальваническом элементе, можно легко вычислить значение мольной стандартной энтропии иона.

Упражнения для самоконтроля

5.1. Обоснуйте выбор гальванического элемента, позволяющего исследовать температурную зависимость электродвижущей силы для нахождения величины ЭДС при температуре, отличной от 298 К. Установите, в каких координатах нужно будет изобразить полученную зависимость для наиболее точного нахождения величины ЭДС.

5.2. Можно ли определить температурный коэффициент электродвижущей силы, не проводя экспериментов? Приведите пример.

5.3. Расскажите о возможных методах определения физико-химических констант, характеризующих ионные равновесия в гомогенных и гетерогенных системах.

6. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ В ИОННЫХ СИСТЕМАХ

6.1. Общие сведения

Как известно, жидкости по своим свойствам можно приближенно рассматривать или как конденсированные пары, или как твердые тела с нарушенной структурой, потому что они занимают промежуточное положение между твердыми телами и парами. Современными методами, например рентгенографическими, подтверждается квазирешеточная модель жидкостей. Вывод о том, что в жидкостях имеются пустоты (полости или дырки, аналогичные вакансиям в кристаллах), можно сделать и на основании того, что вблизи точки замерзания плотность большинства жидкостей меньше плотности кристаллов.

Поэтому можно представить самую простую модель жидкости: молекулы жидкости в виде несжимаемых шариков массой m и диаметром d двигаются в пространстве, свободном от каких-либо силовых полей.

Число столкновений между ионами в растворе находится по уравнению Ланжевена:

$$z_{AB} = 4\pi c_A c_B (D_A + D_B) \frac{e^2}{\epsilon kT},$$

где c_A , c_B — число однозарядных ионов A и B , находящихся в 1 см^3 раствора; D_A , D_B — коэффициенты диффузии ионов A и B .

Известно также и более полное уравнение Дебая, которое учитывает электростатическое, броуновское движение и вязкое сопротивление среды:

$$z_{AB} = 4\pi c_A c_B (D_A + D_B) \left(1 - e^{-\frac{e^2}{\epsilon k T d}} \right)^{-1} \frac{e^2}{\epsilon k T},$$

где $d = r_A + r_B$.

На скорость реакции в растворе влияет не только концентрация реагентов и температура (как это в основном было в газовых реакциях), но и природа растворителя. Если какая-либо реакция может протекать и в растворе и в газовой фазе, то удобно сравнивать энергии активации этих реакций. Причем иногда зависимость натурального логарифма константы скорости от обратной температуры для газовой среды и жидкофазной среды составляет одну прямую линию (рис. 6.1). Но в большинстве случаев у реакций, протекающих и в газовой фазе и в растворе, величины энергии активации различны.

Чтобы сравнить константы скоростей реакций в различных средах, нужно знать коэффициенты активности. Известно, что коэффициент активности иона в жидком растворе можно найти по уравнению

$$\gamma_i^N = \frac{a_i}{N_i^{\text{ж}}}.$$

Уравнение теории активированного комплекса можно применить и к реакциям, протекающим в конденсированной фазе — в растворе.

Входящая в это уравнение константа равновесия является концентрационной и связь ее с термодинамической константой равновесия определяется уравнением:

$$K^{\pm, a} = K^{\pm, c} \frac{\gamma^{\pm}}{\gamma_A \gamma_B}.$$

Хотелось бы остановиться на особенностях реакций в растворах. Молекулы реагента, например, в конденсированной жидкой фазе не могут непосредственно сталкиваться, так как они разделены молекулами рас-

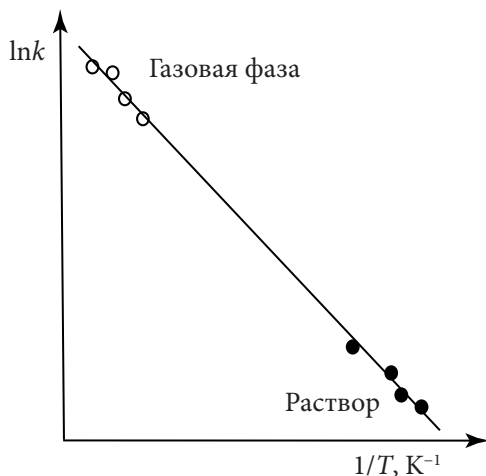


Рис. 6.1. Зависимость натурального логарифма константы скорости от обратной температуры реакции распада диiodэтана в газовой фазе и в растворе

творителя. Поэтому элементарный акт химического взаимодействия в растворах происходит более сложным путем, и обычно для построения какой-либо модели прибегают к квантово-механическим представлениям о взаимодействии молекул. Энтропия активации будет равна сумме внешнего (за счет сольватации) и внутреннего (за счет реакции) вкладов:

$$\Delta S^{\ddagger} = \Delta S_{\text{реак}}^{\ddagger} + \Delta S_{\text{сольв}}^{\ddagger}.$$

Чем сильнее связаны молекулы растворителя, тем больше они ориентированы и тем больше ограничена их свобода. Если активированный комплекс более сильно сольватирован по сравнению с исходными веществами, то энтропия активации будет уменьшаться, и наоборот. Изменение энтропии за счет различия в степени сольватации может компенсировать энтропию активации самой реакции.

Главным фактором, который меняет скорость реакции при смене растворителя, многие авторы считают влияние сольватации на кинетику процесса. Обычно это объясняется следующими причинами:

1. Свободная энергия иона сильно уменьшается при переходе от газообразного состояния к раствору, а сам переход способствует некоторой стабилизации иона.

2. Перенос ионов в растворителях также сопровождается изменением свободной энергии, которая возрастает при увеличении заряда иона. Чем меньше размер и больше заряд иона, тем сильнее он сольватирован.

3. При переносе в растворителе незаряженных частиц (но полярных) тоже происходит, пусть в меньшей степени, изменение свободной энергии. Чем выше полярность молекулы, тем чувствительнее она к сольватации.

4. Если расположить понижение свободной энергии растворенных веществ при переносе из газовой фазы в растворитель, то получим следующий ряд: ионы > полярные молекулы > неполярные молекулы.

Но это обычно, а вообще говоря, ион необязательно будет больше подвержен сольватации, чем любая нейтральная молекула. Иногда поверхностный заряд иона может быть меньше, чем поверхностный заряд электронно-обогащенного или электронно-дефицитного центра диполя.

Несмотря на многообразие случаев, в которых каждый фактор влияет на скорость реакции по-разному, можно все-таки сделать следующие выводы.

Скорость реакции может увеличиваться при переходе в среду с большей сольватирующей способностью:

— если нейтральные молекулы образуют высокополярный активированный комплекс;

— если два иона с зарядами одного знака движутся вместе, тут увеличение скорости происходит за счет концентрации заряда.

Чтобы иметь возможность математически рассмотреть влияние разных факторов на скорость ионных реакций, нужно найти такое свойство растворителя, которое можно связать со скоростью реакции. Обычно в качестве такого свойства рассматривают диэлектрическую проницаемость ε и зависимость скорости либо от функции $1/\varepsilon$, либо от так называемой функции Кирквуда:

$$\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}.$$

Уравнение, связывающее константу скорости элементарной реакции между ионами и диэлектрическую проницаемость растворителя, имеет вид:

$$\ln \frac{k}{k_0} = \text{const} \left(\frac{1}{\varepsilon} \right),$$

где k и k_0 — константы скорости реакции соответственно в среде с диэлектрической проницаемостью ε и с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью (т. е. в отсутствие электростатических сил). Графическое изображение этой зависимости будет представлять собой прямую линию. Считается, что положительный тангенс угла наклона этой кривой указывает на то, что активированный комплекс менее сольватирован, чем реагенты, и наоборот. Похожее уравнение получается и в теории Кирквуда:

$$\ln \frac{k}{k_0} = \text{const} \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right),$$

где k_0 снова характеризует константу скорости реакции в среде с бесконечно большой диэлектрической проницаемостью (т. е. в отсутствие электростатических сил). На рис. 6.2 приведена зависимость константы скорости реакции нитробензола с пиперидином от диэлектрической проницаемости среды.

Кроме диэлектрической проницаемости среды важными свойствами растворителя являются донорная и акцепторная способности, которые позволяют рассматривать взаимодей-

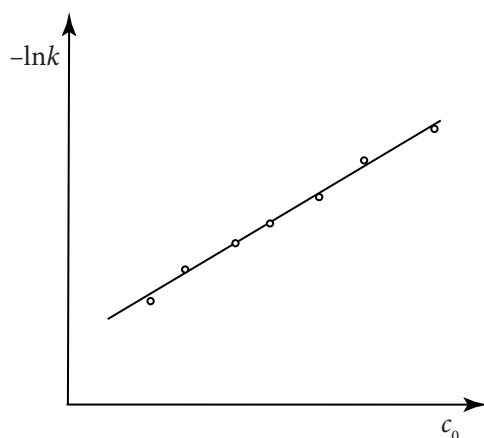


Рис. 6.2. Зависимость натурального логарифма константы скорости реакции нитробензола с пиперидином от диэлектрических данных

ствия типа «растворенное вещество — растворитель» как кислотно-основные реакции. Выбраны некие эталонные соединения для такого подхода, получены уравнения типа

$$\ln \frac{k}{k_0} = \text{const}_1 \Delta(\text{ДЧ}) + \text{const}_2 \Delta(\text{АЧ}),$$

где ДЧ — донорное число; АЧ — акцепторное число. Эти параметры показывают способность растворителя поделить свою электронную пару (ДЧ) или электронную пару, принадлежащую другому донору (АЧ). const_1 и const_2 можно назвать коэффициентами чувствительности рассматриваемой реакции к акцепторным и донорным свойствам растворителя.

Взаимодействие между молекулами растворителя и растворенных веществ может существенно изменить кинетические параметры процесса. На рис. 6.3 приведены кривые потенциальной энергии для реакции, в которой активированный комплекс не сольватирован, а исходные вещества сольватированы (II) или не сольватированы (I). Из этого рисунка видно, что сольватация растворителем одного или нескольких реагентов приводит к увеличению энергии активации и замедлению реакции. Ведь если реагирующие вещества окружены оболочкой из молекул растворителя, они не могут сблизиться, чтобы началось образование активированного комплекса, пока хотя бы одна молекула растворителя не отделится от каждого из них. Кстати, энергия, требуемая для удаления воды от ионов, достаточно большая, например, для иона гидроксила она равна 88 кДж/моль.

На рис. 6.4 приведены кривые потенциальной энергии для реакции, в которой исходные вещества не сольватированы, а активированный комплекс сольватирован (II) или не сольватирован (I).

При сольватации активированного комплекса энергия активации уменьшается (рис. 6.4) и скорость реакции увеличивается. Этим можно объяснить сильную зависимость скорости некоторых реакций от природы растворителя (например, так называемые медленные реакции Меншуткина).

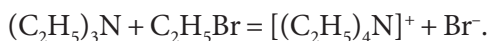
Часто считают, что растворитель влияет и на предэкспоненциальный множитель и на величину энергии активации, в основном влияние растворителя на скорость реакции идет через изменение энергии активации.

В настоящее время все реакции подразделяются на гомолитические и гетеролитические. Гомолитические реакции — это такие реакции, в которых исходные вещества, интермедиаты и продукты — незаряженные частицы. Для реакции такого типа характерны низкие значения энергии активации. Вещества, участвующие в гомолитических реакциях, обычно достаточно хорошо растворимы в неполярных или слабо полярных растворителях. Раз в гомо-

литических реакциях участвуют незаряженные частицы, то взаимодействие между молекулами растворителя и молекулами реагирующих веществ слабое и константа скорости слабо зависит от среды, в которой протекает данная реакция. Например, реакция димеризации цикlopentadiена, протекающая при 50 °C, имеет очень похожие константы скорости в разных средах:

Среда	Константа скорости, л/(моль · с)
Газовая фаза	$0,6 \cdot 10^{-5}$
C_2H_5OH	$2 \cdot 10^{-5}$
CH_3COOH	10^{-5}
C_6H_6	10^{-5}
CCl_4	$1,2 \cdot 10^{-5}$

Гетеролитические реакции всегда идут с участием ионов. В большинстве случаев эти реакции осуществляются в полярных растворителях. Хотя гетеролитические реакции могут протекать и в неполярной среде, если исходные вещества электронейтральны. Так, например, триэтиламин с бромистым этилом реагирует в бензоле согласно реакции



В результате образуется соль четвертичного амина, которая является соединением с ионной связью и выпадает из раствора в осадок.

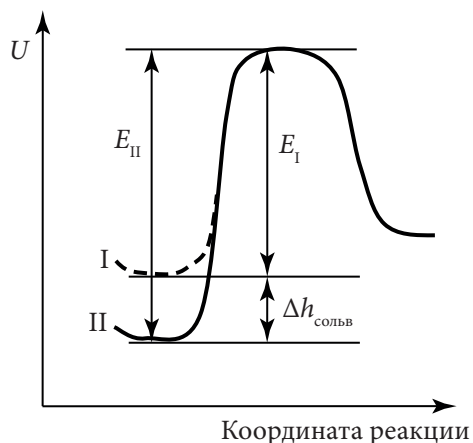


Рис. 6.3. Кривые потенциальной энергии для реакции, в которой активированный комплекс не сольватирован, а исходные вещества сольватированы (II) или не сольватированы (I)

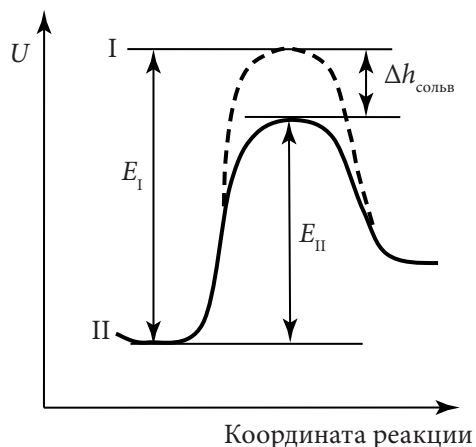
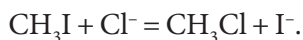


Рис. 6.4. Кривые потенциальной энергии для реакции, в которой исходные вещества не сольватированы, а активированный комплекс сольватирован (II) или не сольватирован (I)

Можно полагать, что в ходе гетеролитической реакции сольватные оболочки будут претерпевать существенную перестройку, поэтому можно ожидать в таких реакциях сильного влияния среды на скорость реакции.

Так, были изучены кинетические закономерности реакции замещения:



Эту реакцию проводили в нескольких растворителях при одной и той же температуре. Затем нашли отношение констант скоростей реакции в разных средах к константе скорости реакции в метаноле ($k/k_{\text{CH}_3\text{OH}}$) и получили следующие результаты:

Растворитель	$k/k_{\text{CH}_3\text{OH}}$
CH_3OH	1
HCONH_2	12,5
$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	10^6
$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	$7,4 \cdot 10^6$

Анализируя полученные данные, можно отметить, что в случае одной и той же реакции, рассматриваемой при одной и той же температуре, изменение природы растворителя от метанола к $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ приводит к изменению скорости реакции практически на семь порядков.

6.2. Электролитические эффекты

При исследовании гетеролитических реакций было опытным путем установлено, что скорость реакции зависит от заряда реагирующих ионов и от ионной силы раствора. Ионная сила раствора учитывает все типы ионов, т. е. на скорость реакции влияют и такие вещества, которые сами не участвуют в химической реакции. Причем скорость реакции от добавления таких посторонних веществ может и увеличиваться и уменьшаться.

Необходимо было предложить такой механизм гетеролитической реакции, в котором математически было бы учтено влияние всех этих факторов. При этом были сделаны следующие допущения:

1. Считается, что гетеролитическая реакция протекает по сложному механизму с образованием промежуточного соединения:



где z_A, z_B — заряды частиц A и B ; $AB^{(z_A+z_B)}$ — промежуточное соединение, которое в некоторых учебных пособиях рассматривают как активированный

комплекс. На первой равновесной стадии константу скорости прямой реакции обозначим k_1 , константу скорости обратной реакции — k_2 .

2. Предполагается, что константы скоростей, характеризующих равновесие, существенно больше по значению, чем константа скорости третьей стадии, т. е. $k_1, k_2 \gg k_3$. Последнее допущение, во-первых, характеризует равновесие на первой стадии как подвижное, а во-вторых, указывает на лимитирующую стадию всей реакции. Подвижное равновесие означает, что как только часть молекул промежуточного вещества израсходуется на продукт, то такое же количество АВ образуется на прямой стадии.

Охарактеризуем равновесие термодинамической константой химического равновесия, опустив для простоты все заряды ионов:

$$K^a = \frac{a_{AB}[a]}{a_A a_B} = \frac{c_{AB}[c]}{c_A c_B} \cdot \frac{\gamma_{AB}}{\gamma_A \gamma_B},$$

где a_{AB}, a_A, a_B — активности участников равновесия; c_{AB}, c_A, c_B — концентрации реактантов; $\gamma_{AB}, \gamma_A, \gamma_B$ — коэффициенты активности реактантов.

Выразим из этого уравнения концентрацию промежуточного соединения:

$$c_{AB} = K^a c_A c_B \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}}.$$

Учитывая, что лимитирующей стадией является третья, запишем общее уравнение скорости:

$$\frac{dc_D}{d\tau} = k_3 c_{AB} = k_3 K^a \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}} c_A c_B = k c_A c_B.$$

Получаем реакцию второго порядка, причем та эффективная константа скорости, которая записана в конечном выражении, равна:

$$k = k_3 K^a \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}}.$$

Из полученного уравнения следует, что константа скорости реакции зависит от коэффициентов активности всех ионов. Известно, что, в свою очередь, коэффициенты активности зависят от ионной силы раствора. Если концентрация в растворе очень мала, т. е. раствор бесконечно разбавлен, то коэффициенты активности практически равны единице, тогда последнее уравнение трансформируется в

$$k_0 = k_3 K^a,$$

где k_0 — константа скорости рассматриваемой реакции в случае бесконечно разбавленного раствора.

Преобразуем теперь выражение эффективной константы скорости — подставим вместо произведения константы третьей стадии на термодинамическую константу равновесия только что введенную величину k_0 и прологарифмируем

полученное выражение: $\lg \frac{k}{k_0} = \lg \gamma_A + \lg \gamma_B - \lg \gamma_{AB}$.

Если рассматриваемый раствор достаточно разбавлен, то воспользуемся предельным законом теории Дебая — Хюккеля:

$$\lg \gamma_A = -hz_A^2 \sqrt{I}; \quad \lg \gamma_B = -hz_B^2 \sqrt{I}; \quad \lg \gamma_{AB} = -h(z_A + z_B)^2 \sqrt{I}.$$

Теперь получим $\lg \frac{k}{k_0} = h\sqrt{I} \left[-z_A^2 - z_B^2 + (z_A + z_B)^2 \right]$.

Дальнейшее преобразование приводит к соотношению

$$\lg \frac{k}{k_0} = 2z_A z_B h \sqrt{I}.$$

Это уравнение называется уравнением Бренстеда. Оно описывает первичный солевой эффект и показывает, как скорость химической реакции зависит от заряда частиц и ионной силы раствора. Проанализируем уравнение Бренстеда для водных растворов при 298 К и $h = 0,5$.

1. Если хотя бы одна из реагирующих частиц не заряжена (т. е. ее заряд равен 0), то из уравнения Бренстеда следует, что ионная сила не влияет на величину константы скорости реакции. Ведь тогда получаем, что $z_A z_B = 0$, а это означает, что под логарифмом стоит единица, т. е. $k = k_0$.

2. Если произведение $z_A z_B > 0$ (а это возможно, если заряды реагирующих ионов одинаковы: или оба положительны, или оба отрицательны), тогда при добавке соли ионная сила увеличивается и, значит, подлогарифмическое выражение тоже увеличивается, следовательно, скорость реакции возрастает.

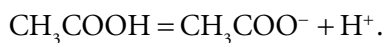
3. Если произведение зарядов реагирующих ионов отрицательно, то с увеличением ионной силы скорость реакции уменьшается.

Чем больше заряд частиц, тем сильнее зависимость логарифма отношения констант скоростей от корня квадратного ионной силы (рис. 6.5).

Поскольку предельный закон теории Дебая — Хюккеля справедлив только для разбавленных растворов, то и уравнение Бренстеда справедливо до величины $\sqrt{I} = 0,2$.

Интересно также явление, которое получило название вторичного солевого эффекта: это влияние ионной силы раствора, обусловленное изменением концентрации ионов в растворе при добавлении посторонней соли. Извест-

но, что скорость многих органических реакций зависит от концентрации ионов водорода, которые в этих реакциях играют роль катализатора. Ионы водорода могут образовываться в растворе за счет диссоциации слабого электролита. Например, пусть мы рассматриваем такую реакцию, в которой возможна ионизация уксусной кислоты:



Термодинамическая константа равновесия этой реакции имеет вид:

$$K^a = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} c_{\text{H}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} [c]} \cdot \frac{\gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}}}.$$

Она не зависит от концентрации частиц в растворе. Поскольку молекулы кислоты не заряжены, то можно считать, что

$$\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1; \quad c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = a_{\text{CH}_3\text{COOH}}.$$

Если к раствору добавить соль, то изменится ионная сила раствора, а значит, изменится и коэффициент активности иона водорода. Причем с ростом ионной силы коэффициент активности будет уменьшаться. Но константа равновесия не изменится, и поэтому можно ожидать, что изменится концентрация ионов водорода, а раз ионы водорода катализируют процесс, то изменится и скорость реакции. Это и есть вторичный солевой эффект.

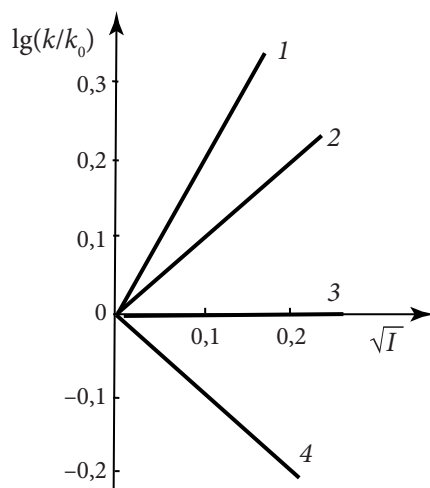
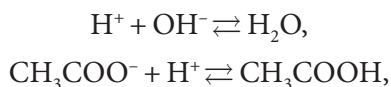


Рис. 6.5. Влияние ионной силы раствора на скорость гетероциклических реакций при различных значениях параметра $z_A z_B$:
 $z_A z_B = 2$ (линия 1); $z_A z_B = 1$ (линия 2);
 $z_A z_B = 0$ (линия 3); $z_A z_B = -1$ (линия 4)

6.3. Особенности быстрых реакций с участием ионов

Существуют такие реакции, скорость протекания которых установить очень сложно. У них время полупревращения составляет 10^{-12} с. К таким (пикосекундным) реакциям относятся некоторые ионные реакции в растворах. Для

этих реакций равновесие устанавливается практически мгновенно. И чтобы изучить кинетику таких реакций, как



нужно применить особые методы — методы релаксации.

Рассмотрим основные характеристики этих методов. Пусть быстрая обратимая реакция первого порядка $A \rightleftharpoons B$ характеризуется константой скорости прямой стадии k_1 и константой скорости обратной стадии k_{-1} .

При определенных условиях в некоторой системе за счет протекания этой реакции установилось равновесие, характеризующееся равновесными концентрациями веществ A и B . Константа равновесия равна:

$$K_r^c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\bar{c}_B}{\bar{c}_A},$$

где \bar{c}_A, \bar{c}_B — равновесные концентрации исходного вещества A и продукта B .

Константу равновесия можно найти экспериментально или вычислить по термодинамическим данным, но константы скорости прямой и обратной стадий по отдельности найти из этого выражения нельзя, можно определить только их отношение.

Релаксационные методы были разработаны в середине прошлого века М. Эйгеном (Нобелевская премия по химии совместно с Р. Норришем и Дж. Портером, 1967 г.). Главный принцип методов релаксации заключается в следующем положении. Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо резкое воздействие (например, путем изменения температуры или давления), то система начнет переходить в новое равновесное состояние. Время этого перехода зависит от скоростей прямой и обратной реакций. Экспериментально установлено, что если отклонения системы от состояния равновесия будут малыми, то скорость установления нового равновесия будет линейной функцией этих отклонений, а скорости релаксации будут характеризоваться такими же константами скоростей стадий, что и сам процесс.

Самопроизвольный возврат системы в первоначальное равновесное состояние после импульсного воздействия на нее внешней среды называется *релаксацией*.

Часто в качестве кратковременного воздействия используют температурный скачок за счет разрядки электрического конденсатора, или за счет лазерного импульса, или в результате погружения образца в горячую воду.

Рассмотрим подробнее пример быстрой мономолекулярной обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$. Пусть в результате воздействия изменились концентрации: кон-

центрация A стала больше на Δc_A , а концентрация B уменьшилась на Δc_B . Из стехиометрии ясно, что $\Delta c_A = \Delta c_B$. Обозначим это изменение x_0 . Это максимальное изменение концентрации за счет внешнего резкого воздействия на систему.

Плотность глубины химической реакции при релаксации системы к первоначальному равновесию x связана с текущими концентрациями веществ A и B (c_A, c_B), которые наблюдаются при релаксации:

$$c_A = \tilde{c}_A - x; \quad c_B = \tilde{c}_B + x,$$

где \tilde{c}_A и \tilde{c}_B — концентрации веществ A и B после воздействия на систему и установления нового равновесия.

По мере возврата к первоначальному равновесному состоянию плотность глубины реакции x будет изменяться от x_0 до 0.

Экспериментально установлено, что если отклонения системы от состояния равновесия будут малыми, то скорость установления нового равновесия будет линейной функцией этих отклонений. Пусть x — малое изменение концентрации. Скорость возвращения к состоянию равновесия в некоторый произвольный момент времени τ равна:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k_1 c_A - k_{-1} c_B.$$

Подстановка балансовых соотношений в это уравнение приводит к следующему выражению:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 \tilde{c}_A - k_1 x - k_{-1} \tilde{c}_B - k_{-1} x.$$

При равновесии скорости прямой и обратной реакции равны, т. е.

$$k_1 \tilde{c}_A = k_{-1} \tilde{c}_B.$$

Учитывая этот факт, получаем дифференциальное кинетическое уравнение

$$\frac{dx}{d\tau} = -(k_1 + k_{-1})x,$$

$$-\frac{dx}{x} = k d\tau,$$

где $k = k_1 + k_{-1}$.

При $\tau = 0$, т. е. сразу после возмущения, $x = x_0$, это отклонение от равновесных концентраций непосредственно после изменения условий. Время τ — это время на стадии релаксации.

После интегрирования получим $-\ln \frac{x}{x_0} = k\tau$ или $x = x_0 e^{-k\tau}$.

Это уравнение описывает процесс релаксации системы к состоянию равновесия после кратковременного вывода ее из этого состояния. Сколько времени система будет релаксировать к тому состоянию равновесия, которое было до воздействия, зависит от типа реакции, но при математическом описании этого процесса оказалось удобным ввести такое понятие, как *время релаксации* (табл. 4). Время релаксации — это время, за которое величина возмущения системы уменьшится в e раз. Для каждого типа реакций выражение времени релаксации будет свое.

Таблица 4

**Выражение времени релаксации
для разных типов быстрых реакций**

Механизм	Время релаксации
$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} R$	$\tau_{\text{рел}} = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$
$A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} R$	$\tau_{\text{рел}} = \frac{1}{k_1 (\tilde{c}_A + \tilde{c}_B) + k_{-1}}$
$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B + R$	$\tau_{\text{рел}} = \frac{1}{k_{-1} (\tilde{c}_A + \tilde{c}_B) + k_1}$
$A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} R + S$	$\tau_{\text{рел}} = \frac{1}{k_1 (\tilde{c}_A + \tilde{c}_B) + k_{-1} (\tilde{c}_R + \tilde{c}_S)}$

Получим выражение времени релаксации для мономолекулярной обратной быстрой реакции. Интегральное кинетическое уравнение этой реакции имеет вид:

$$x = x_0 e^{-k\tau}.$$

Если $k\tau = 1$, то $\frac{x}{x_0} = \frac{1}{e}$ или, что нагляднее, $\frac{x_0}{x} = e$. То есть во время $\tau_{\text{рел}}$ мак-

симально наблюдаемое отклонение концентрации x_0 больше текущей концентрации x в e раз.

Для рассматриваемой мономолекулярной реакции

$$\tau_{\text{рел}} = \frac{1}{k} = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$$

установлено, что зависимость времени релаксации от соотношения констант будет разной для разных типов реакций. В табл. 4 показаны выражения этой зависимости для некоторых типов реакций.

Из выражений времени релаксации можно определить способ решения обратной задачи кинетики для быстрых реакций. Нужно провести серию опытов, в которых система будет выведена из состояния равновесия каким-либо резким возмущением (воздействием). В каждом опыте нужно определить время релаксации и сумму равновесных концентраций веществ. Затем построить график в соответствующих координатах (см. табл. 4). Далее по графику можно найти и константу скорости прямой стадии, и константу скорости обратной стадии рассматриваемой быстрой реакции.

Упражнение для самоконтроля

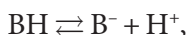
6.1. Для реакции комплексообразования $\text{Ni}(\text{NCS})^+ + \text{NCS}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NCS})_2$, протекающей в метаноле при 298 К и исследуемой релаксационным методом, выведите соотношение между временем релаксации $\tau_{\text{рел}}$ и константами скоростей k_1 и k_{-1} . При исследовании ее кинетики методом релаксации в серии опытов измерены время релаксации $\tau_{\text{рел}}$ и суммы равновесных концентраций реагентов $[\text{Ni}(\text{NCS})^+] + [\text{NCS}^-]$. Определите значения констант скоростей стадий и константы равновесия реакции комплексообразования.

$\tau_{\text{рел}}, \text{ мс}$	4,08	3,74	2,63	1,84	1,31	0,88	0,67
$([\text{Ni}(\text{NCS})^+] + [\text{NCS}^-]), \text{ мМ}$	2,45	2,8	4,4	6,8	10,1	15,6	20,8

7. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОНОВ

Из всех видов каталитических реакций рассмотрим те, в которых катализатором являются ионы. Больше всего таких реакций происходит при гомогенном кислотном-основном катализе. Как известно, кислота — это вещество, которое отдает протон, а основание — это вещество, которое принимает протон.

Кислота и основание связаны между собой следующим химическим уравнением:



где ВН и В^- — сопряженные кислота и основание.

Способность кислот отдавать протон характеризуется константой кислотности K_a , величиной, получаемой из константы равновесия реакции.

$$K_a = \frac{a_{\text{Н}^+} a_{\text{В}^-}}{a_{\text{ВН}}[a]}.$$

Значения констант кислотности в водных растворах сильно отличаются друг от друга. Так, для соляной кислоты константа кислотности равна 10^7 ; для большинства карбоновых кислот ее значение находится в пределах 10^{-4} – 10^{-5} ; для иона аммония NH_4^+ величина константы кислотности равна $4 \cdot 10^{-10}$, а для воды — $1,8 \cdot 10^{-16}$.

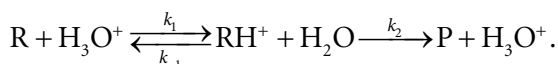
7.1. Виды каталитических реакций кислотно-основного типа

Реакции гомогенного кислотно-основного катализа классифицируют на группы, различающиеся природой частицы, обладающей каталитическими свойствами.

7.1.1. Специфический кислотный катализ

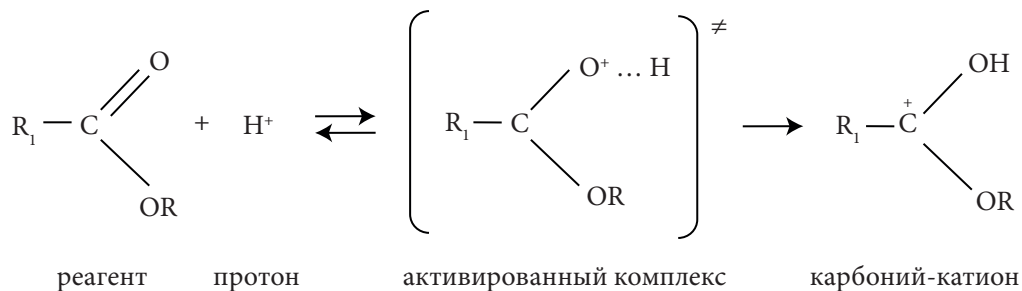
При специфическом кислотном катализе катализаторами служат ионы водорода (ионы гидроксония) или, иначе говоря, катализаторами выступают кислоты Аррениуса.

Схема, характеризующая реакцию этого вида катализа:

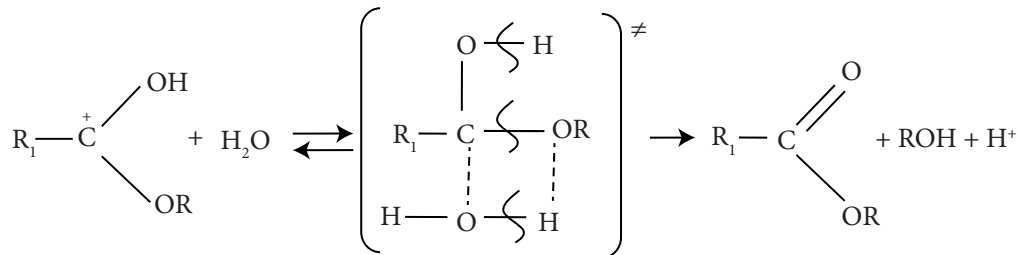


На первой стадии протон реагирует с реагентом и образуется катион RH^+ . Это быстрая стадия. Вторая стадия относится к медленным. В ней катион RH^+ отдает протон, при этом образуется продукт реакции (P). Очевидно, что эта стадия определяет скорость всего процесса.

Пример: каталитический гидролиз сложных эфиров; катализатор — минеральные кислоты.



В начале процесса наблюдается обратимая стадия образования карбоний-катиона. Получившийся в результате этой стадии катион имеет высокую электрофильность. Следовательно, он может вступать в реакцию с водой, которая является довольно слабым нуклеофилом:

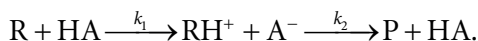


Таким образом, после прохождения этих стадий образуются спирт и органическая кислота. Что характерно, при этом, как и положено катализатору, высвобождается протон. Он далее снова вступает в реакцию.

Этот механизм свойственен гидролизу ацеталей, гидратации ненасыщенных альдегидов и алкенов, дегидратации третичных спиртов, инверсии сахарозы, кето-енольной изомеризации.

7.1.2. Общий кислотный катализ

Считается, что здесь процесс катализируется кислотами Бренстеда. Это означает, что катализатор не ион гидроксония, а вся кислота. Примерная схема каталитической реакции:

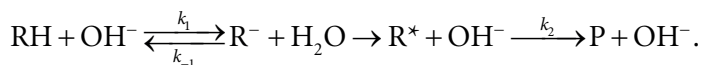


В отличие от рассмотренного ранее специфического катализа, в этом процессе самая медленная стадия первая, т. е. та, в которой образуется катион RH^+ . Именно эта стадия определяет (лимитирует) скорость всего процесса.

По этому механизму протекают реакции переноса протона к атому углерода (разложение эфиров диазоуксусной кислоты, гидратация 4-метокси- α -метилстирола), отрыва протона от атома углерода (кето-енольные переходы), присоединения к карбонильной и карбоксильной группе (образование сложных эфиров).

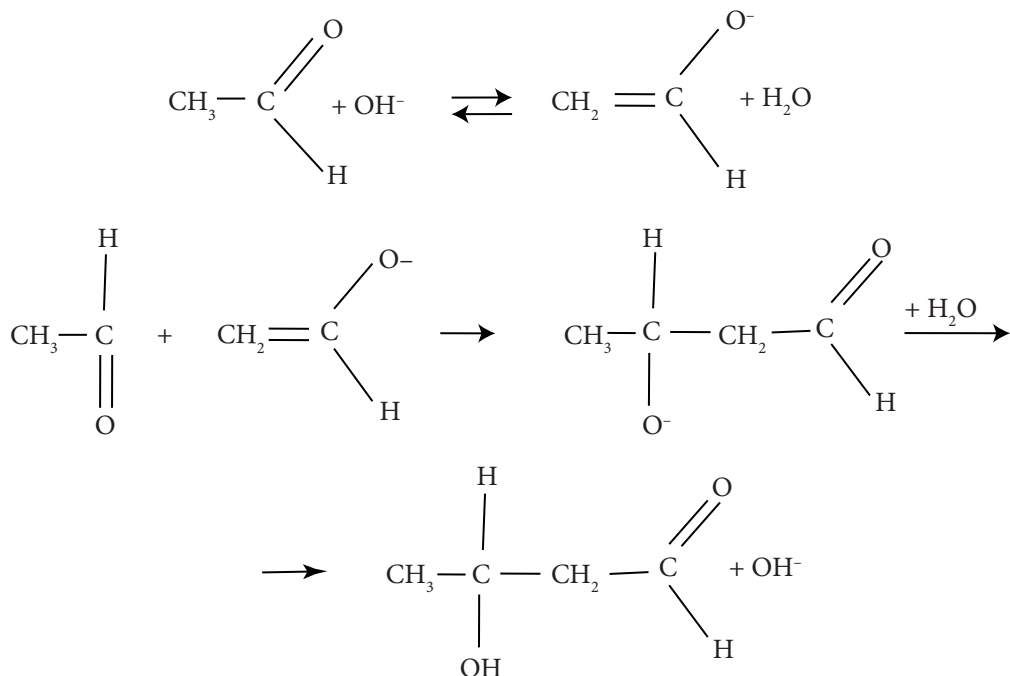
7.1.3. Специфический основной катализ

При этом катализе процессы катализируются ионами гидроксила или, иначе говоря, реакции катализируются основаниями Аррениуса. Интермедиатами, или промежуточными соединениями, при таком катализе являются анионы. Эти частицы могут образовываться или за счет присоединения основания (например, OH^-), или за счет отрыва протона от катализатора. В общем виде схема специфического основного катализа следующая:



В таком каталитическом процессе появляется новый интермедиат R^* . Экспериментально установлено, что обычно первая стадия быстрая, а вторая медленная. Этот механизм свойственен реакциям гидролиза сложных эфиров гидратация альдегидов, адольной конденсации.

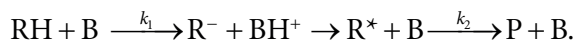
Далее в качестве примера приводится схема реакция альдольной конденсации. Эта реакция катализируется ионами гидроксила:



Анализ схемы показывает, что в конце реакции образуется продукт и ион гидроксила, который может далее снова вступить в реакцию.

7.1.4. *Общий основной катализ*

Эта категория катализа (общий основной катализ) характеризуется тем, что катализаторами служат основания Бренстеда (В), а не ион гидроксила. Схема общего основного катализа следующая:

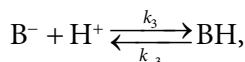
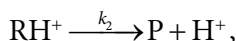
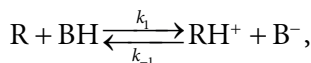


На схеме указаны константы скорости стадий. Константа, обозначенная k_1 , относится к процессу образования интермедиата. Эмпирически найдено, что она обычно намного меньше, чем константа скорости второй стадии k_2 . Этот механизм катализа присущ реакциям гидролиза эфиров, конденсации альдегидов, разложения нитрамида в водном растворе карбоновых кислот.

Надо отметить, что существуют и другие виды кислотно-основного катализа. Электрофильно-нуклеофильный катализ включает реакции, катализируемые акцепторами или донорами электронных пар, в том числе и кислотами Льюиса. Но раз нас интересуют ионные реакции, то мы не будем останавливаться на таком виде катализа.

7.2. Кинетика кислотно-основных каталитических реакций

Рассмотрим в качестве примера кислотный катализ. В самом общем виде его можно представить схемой, состоящей из следующих пяти стадий:



подразумевается, что BH — это кислота (H_3O^+ , H_2O , CH_3COOH); B^- — сопряженное основание (H_2O , OH^- , CH_3COO^-); R — реагент; P — продукт.

При наличии такого количества стадий возможны случаи, когда одна из стадий является лимитирующей. Рассмотрим эти случаи.

1-й случай. В первой и последней стадии устанавливается равновесие, вторая стадия является лимитирующей. Раз лимитирующей является стадия с константой скорости реакции k_2 , то скорость всей реакции будет определяться кинетическим уравнением именно этой стадии:

$$w = k_2 c_{RH^+}.$$

Чтобы найти концентрацию промежуточного соединения, запишем выражения термодинамических константы равновесия 1-й и 3-й стадий:

$$K_1^a = \frac{a_{RH^+} a_{B^-}}{a_R a_{BH}} = \frac{c_{RH^+} c_{B^-}}{c_R c_{BH}} \frac{\gamma_{RH^+} \gamma_{B^-}}{\gamma_R \gamma_{BH}},$$

$$K_3^a = \frac{a_{BH}}{a_{B^-} a_{H^+}} = \frac{c_{BH}}{c_{B^-} c_{H^+}} \frac{\gamma_{BH}}{\gamma_{B^-} \gamma_{H^+}}.$$

В этих формулах a_{RH^+} , a_{B^-} , a_R , a_{BH} , a_{H^+} — активности участвующих в процессе частиц; c_{RH^+} , c_{B^-} , c_R , c_{BH} , c_{H^+} — молярные концентрации этих частиц; γ_{RH^+} , γ_{B^-} , γ_R , γ_{BH} , γ_{H^+} — коэффициенты активности частиц.

Выразим концентрацию интермедиата RH^+ :

$$c_{RH^+} = K_1^a K_3^a c_R \frac{\gamma_R}{\gamma_{RH^+}} a_{H^+}.$$

Подставив эту концентрацию в кинетическое уравнение реакции, получим конечное выражение скорости каталитической реакции:

$$w = k_2 K_1^a K_3^a c_R \frac{\gamma_R}{\gamma_{\text{RH}^+}} a_{\text{H}^+}.$$

Из полученного уравнения следует, что скорость реакции зависит напрямую от активности ионов водорода. Это подтверждает факт наличия специфического кислотного катализа. Кроме того, можно отметить, что реакция имеет первый порядок по реагенту.

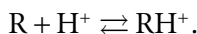
Уравнение можно также представить как

$$w = k^{\text{эф}} c_R,$$

где $k^{\text{эф}} = k_2 K_1^a K_3^a \frac{\gamma_R}{\gamma_{\text{RH}^+}} a_{\text{H}^+}$; γ_R и γ_{RH^+} — коэффициенты активности реагента

и промежуточного соединения. Опытным путем установлено, что отношение $\gamma_R / \gamma_{\text{RH}^+}$ практически не зависит от природы реагента.

Произведение констант $K_1^a K_3^a$ равно константе равновесия реакции протонизации реагента (исходного вещества):



Действительно, $K_1^a K_3^a = K_R^a = \frac{a_{\text{RH}^+}}{a_R a_{\text{H}^+}}$. Константа K_R^a определяется только

природой реагента (и температурой) и не зависит от природы кислоты (катализатора). Поэтому и скорость реакции тоже не зависит от природы кислоты.

Раз отношение $\gamma_R / \gamma_{\text{RH}^+}$ слабо зависит от природы исходного вещества, то можно ввести величину, характеризующую способность среды передавать протон реагенту R. Эта величина называется *кислотностью среды*, и она равна:

$$\frac{\gamma_R}{\gamma_{\text{RH}^+}} a_{\text{H}^+} = h_0.$$

По аналогии с pH вводится также отрицательный десятичный логарифм кислотности среды, который называется функцией кислотности Гаммета:

$$-\lg h_0 = H_0.$$

В разбавленных растворах отношение коэффициентов активности близко к единице и кислотность совпадает с активностью ионов водорода:

$$a_{\text{H}^+} = h_0.$$

Тогда функция кислотности Гаммета совпадет с величиной рН. В концентрированных растворах кислот такого совпадения не наблюдается, потому что отношение коэффициентов активности не будет равным единице.

Подстановка новых величин позволяет выразить эффективную константу скорости следующим образом:

$$k_{\text{эф}} = k_2 K_R^a h_0.$$

Если, проводя серию опытов при различной концентрации кислоты и определяя при этом скорость процесса, использовать уравнения в форме

$$\lg k^{\text{эф}} = \lg(k_2 K_R^a) + \lg h_0$$

или в форме

$$\lg k^{\text{эф}} = \lg(k_2 K_R^a) - H_0,$$

то можно определить все неизвестные константы. Как уже было упомянуто, для разбавленных растворов кислотность среды совпадает с активностью водородных ионов, т. е.

$$k^{\text{эф}} = k_2 K_R^a h_0 = k_2 K_R^a a_{\text{H}^+}.$$

В этом случае логарифмическая форма становится такой:

$$\lg k^{\text{эф}} = \lg(k_2 K_R^a) - \text{pH}.$$

Получается, что константа скорости реакции, а соответственно и скорость реакции, увеличивается с уменьшением величины рН раствора.

2-й случай. Лимитирующей является первая стадия процесса.

Скорость реакции в таком случае будет равна:

$$w = k_1 c_R c_{\text{BH}}.$$

Судя по полученному уравнению, можно заключить, что раз скорость зависит от концентрации кислоты, то это общий кислотный катализ. Можно включить концентрацию катализатора в эффективную константу скорости, и тогда кинетическое уравнение будет иметь вид:

$$w = k'_{\text{эф}} c_R,$$

где $k'_{\text{эф}} = k_1 c_{\text{BH}}$.

Величина c_{BH} определяется константой ионизации кислоты:

$$K_a = \frac{a_{\text{B}^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{BH}}},$$

значит, эффективная константа скорости $k'_{\text{эф}}$ будет зависеть от природы кислоты. Обнаружено, что для ряда однотипных кислот-катализаторов между логарифмом константы ионизации и логарифмом эффективной константы скорости существует линейная зависимость, которую принято называть соотношением Бренстеда — Поляни:

$$\lg k'_{\text{эф}} = a + b \lg K_a,$$

где a, b — постоянные величины для ряда однотипных катализаторов.

Эту зависимость можно проиллюстрировать данными о реакции иодирования ацетона (рис. 7.1).

Зная эту зависимость, можно оценить величину константы скорости реакции и скорости каталитической реакции, не проводя опыт. Для этого используются коэффициенты соотношения Бренстеда — Поляни. Их можно найти в предварительных опытах. Обычно проводят серию опытов, используя эталонное состояние каталитической реакции с одним субстратом:

$$\frac{(k_{\text{эф}})_1}{(k_{\text{эф}})_2} = \left(\frac{(K_a)_1}{(K_a)_2} \right)^b \quad \text{или} \quad \lg \frac{(k_{\text{эф}})_1}{(k_{\text{эф}})_2} = b \lg \frac{(K_a)_1}{(K_a)_2}.$$

Похожие зависимости наблюдаются в реакциях, катализируемых основаниями, т. е. в реакциях основного катализа. Основание B^- в этом случае депротонирует реагент, который можно обозначить RH , и переводит его в форму R^- . Эта форма имеет более сильные нуклеофильные свойства. Схема, характеризующая основной катализ, имеет вид:

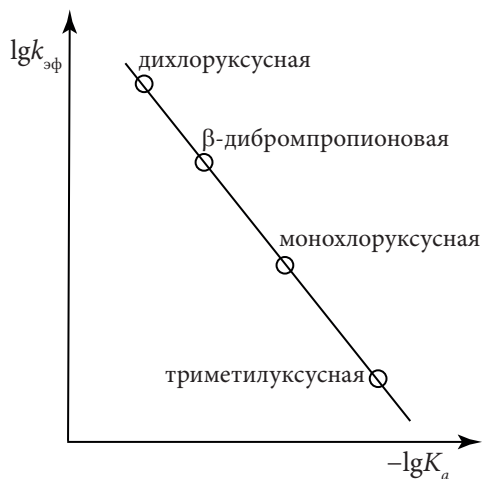
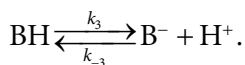
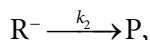
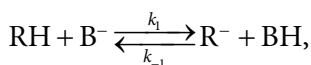


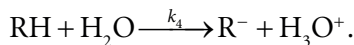
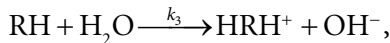
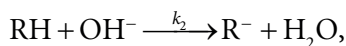
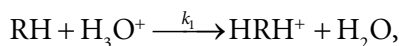
Рис. 7.1. Зависимость эффективной константы скорости иодирования ацетона от константы ионизации катализирующей кислоты

Соотношения, показывающие, как эффективные константы скорости зависят от концентрации основания, можно получить, проводя анализ, аналогичный тому, который мы делали при рассмотрении кислотного катализа.

Если лимитирующей является вторая стадия схемы, то скорость реакции будет увеличиваться с возрастанием величины рН раствора, т. е. с увеличением концентрации гидроксильных ионов. В этом случае будет наблюдаться специфический основной катализ. Если лимитирующей стадией будет первая стадия схемы, то скорость каталитической реакции будет зависеть от общей концентрации основания, т. е. будет иметь место общий основной катализ.

Бывают случаи, когда реакция катализируется как кислотой, так и основанием. Тогда считается, что имеет место общий кислотно-основной катализ.

Проанализируем реакцию, которая катализируется одновременно и кислотами, и основаниями Аррениуса (H_3O^+ , OH^-) и Бренстеда (H_2O). Механизм такой реакции описывается следующими стадиями:



Как видно из этой схемы, реагент R участвует во всех четырех реакциях, т. е. реакция катализируется по четырем типам кислотно-основного катализа. Поэтому скорость расходования реагента будет состоять из четырех вкладов, каждый из которых отвечает за скорость отдельной стадии процесса.

$$-\frac{dc_{\text{RH}}}{d\tau} = k_1 c_{\text{RH}} c_{\text{H}_3\text{O}^+} + k_2 c_{\text{RH}} c_{\text{OH}^-} + k_3 c_{\text{RH}} c_{\text{H}_2\text{O}} + k_4 c_{\text{RH}} c_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Это уравнение удобно преобразовать и обозначить константы скоростей стадий по-другому, чтобы при анализе было видно, о какой стадии идет речь.

Запишем уравнение следующим образом:

$$-\frac{dc_{\text{RH}}}{d\tau} = k_1 c_{\text{RH}} c_{\text{H}_3\text{O}^+} + k_2 c_{\text{RH}} c_{\text{OH}^-} + (k_3 + k_4) c_{\text{RH}} c_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Введем обозначения:

$$(k_3 + k_4) c_{\text{H}_2\text{O}} = k_0,$$

где k_0 — константа скорости стадий взаимодействия реагента с водой, причем часто эту реакцию считают некаталитической;

$$k_1 c_{\text{H}_3\text{O}^+} = k_{\text{H}^+},$$

где k_{H^+} — константа скорости той стадии, в которой катализатором выступает ион водорода;

$$k_2 c_{\text{OH}^-} = k_{\text{OH}^-},$$

где k_{OH^-} — константа скорости той стадии процесса, в которой катализатором выступают ионы гидроксила.

Тогда кинетическое уравнение можно представить следующим образом:

$$-\frac{dc_{\text{RH}}}{d\tau} = k^{\text{эф}} c_{\text{RH}},$$

Причем величина эффективной константы скорости всего процесса будет равна:

$$k^{\text{эф}} = k_0 + k_{\text{H}^+} c_{\text{H}_3\text{O}^+} + k_{\text{OH}^-} c_{\text{OH}^-}.$$

Это уравнение можно еще преобразовать, утя, что концентрации ионов гидроксила и ионов гидроксония связаны между собой, и для разбавленных растворов приближенно можно записать

$$\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{OH}^-}}{[c]^2} = K_{\text{H}_2\text{O}},$$

$$k^{\text{эф}} = k_0 + k_{\text{H}^+} c_{\text{H}_3\text{O}^+} + k_{\text{OH}^-} \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} [c]^2}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}.$$

Для дальнейшего анализа обозначим произведение $k_{\text{OH}^-} K_{\text{H}_2\text{O}} [c]^2 = k'_{\text{OH}^-}$.

Тогда получим окончательное выражение для эффективной константы скорости каталитического процесса:

$$k^{\text{эф}} = k_0 + k_{\text{H}^+} c_{\text{H}_3\text{O}^+} + \frac{k'_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}.$$

Это уравнение пригодно для рассмотрения всех случаев катализа ионами водорода и гидроксила. На рис. 7.2 приведены различные возможности данного типа реакций.

Самый общий случай соответствует линии *a*, которая представляет собой три участка прямых линий. Считается, что при различных значениях рН будет наблюдаться преобладание либо специфического кислотного, либо основного

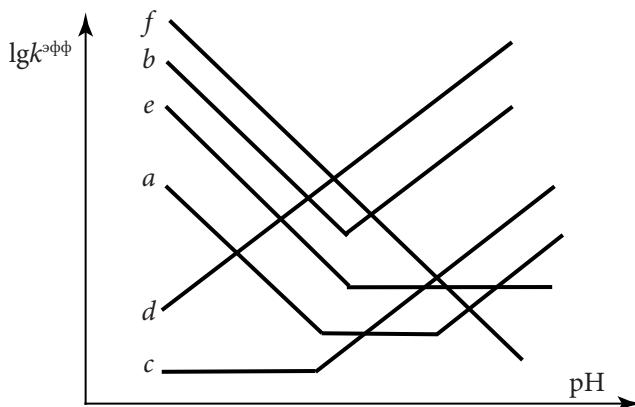


Рис. 7.2. Зависимость от pH логарифма эффективной константы скорости стадий (a – f), катализируемых кислотой и/или основанием

катализа, а на участке прямой с нулевым наклоном в промежуточной области будет преобладать каталитическое действие воды. С такой зависимостью логарифма константы скорости протекает реакция мутаротации глюкозы.

Линия *b* показывает, что каталитическое действие воды происходит очень медленно по сравнению с реакциями, катализируемыми ионами гидроксония и гидроксила. Горизонтального участка на этой линии вообще нет, ее две ветви пересекаются в точке, характеризующей наименьшей величиной логарифма эффективной константы скорости. По этому типу кислотно-основного катализа протекает реакция галогенирования ацетона.

Кривая *c* характеризует реакцию, катализируемую только ионами гидроксила в растворах, где величина pH соответствуют щелочной области pH, т. е. $\text{pH} > 7$.

Кривая *d* соответствует случаю, когда ионы гидроксила катализируют реакцию на всем диапазоне pH.

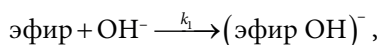
Кривая *e* показывает, что в данном случае катализатором являются ионы гидроксония только при низких значениях pH, т. е. в кислой области шкалы.

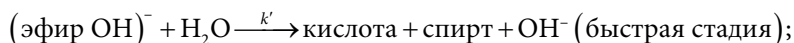
И наконец, кривая *f* представляет такой случай катализа ионами гидроксила, который наблюдается во всем диапазоне шкалы pH.

Упражнения для самоконтроля

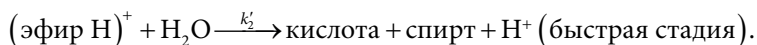
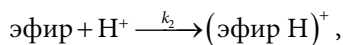
7.1. Экспериментально найдено, что гидролиз разбавленного раствора эфира при 298 К относится к каталитическим реакциям. Процесс можно описать следующими схемами:

— основной катализ:





— кислотный катализ:



Константа скорости реакции без катализатора равна нулю. Реакция этерификации, которая является обратной процессу гидролиза, не идет. Установлено, что скорость гидролиза эфира при $\text{pH} = 1$ и $\text{pH} = 9$ одинакова. Определите величину pH , при которой нужно хранить растворы эфиров для снижения скорости их гидролиза.

7.2. Проверьте, соблюдается ли корреляционное соотношение Бренстеда между эффективной константой скорости $k_{\text{эф}}$ реакции иодирования ацетона и константой диссоциации кислоты-катализатора K_a . Значения эффективных констант скоростей при одной и той же температуре в случае использования различных кислот приведены в таблице.

Значение эффективных констант скорости реакции иодирования ацетона при разных кислотах-катализаторах

Кислота	Эффективная константа скорости, $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	Кислота	Эффективная константа скорости, $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$
Дихлоруксусная	220	Хлоруксусная	29
Трихлоруксусная	120	Гликолевая	8,4
Дибромпропионовая	63	Уксусная	2,4
Нитроуксусная	54	Пропионовая	1,9

Предскажите примерную величину эффективной константы скорости данной реакции при использовании фенилуксусной кислоты в качестве катализатора.

7.3. Известно, что скорость изменения окраски фенолфталеина в щелочном растворе зависит от концентрации добавленной в этот раствор соли NaCl .

c_{NaCl} , моль/л	0,05	0,08	0,116	0,15	0,194
$k^{\text{эф}} \cdot 10^3$, с^{-1}	1,84	1,90	2,01	2,10	2,20

Эффективная константа скорости этого каталитического процесса связана с концентрацией соли следующим уравнением: $k^{\text{эф}} = k + k'c_{\text{NaCl}}$.

Найдите параметры этого уравнения.

ОТВЕТЫ К УПРАЖНЕНИЯМ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

Ответ к упражнению 1.1

Формула Борна позволит найти энергию Гиббса сольватации иона:

$$\Delta g_i = -\frac{N_A z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right).$$

Находим в справочнике, что относительная диэлектрическая проницаемость воды при этой температуре равна 78,3, а радиус фторидного иона — 0,136 нм. Подстановка этих данных в формулу и дальнейшее вычисление приводит к

$$\Delta g_{F^-} = -\frac{6,02 \cdot 10^{23} (1,60 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 3,14 \cdot 0,89 \cdot 10^{-11} \cdot 0,136 \cdot 10^{-9}} \left(1 - \frac{1}{78,3}\right) = -500,0 \text{ кДж/моль}.$$

Во всех солях анионом является фторидный ион.

Рассчитаем энергии Гиббса гидратации катионов солей (одно вычисление будет показано полностью, остальные в виде общей таблицы результатов). Радиус иона Li^+ равен 0,090 нм.

$$\Delta g_{Li^+} = -\frac{6,02 \cdot 10^{23} (1,60 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 3,14 \cdot 0,89 \cdot 10^{-11} \cdot 0,090 \cdot 10^{-9}} \left(1 - \frac{1}{78,3}\right) = -756,1 \text{ кДж/моль}.$$

Энергию Гиббса гидратации всей соли найдем по правилу аддитивности:

$$\Delta g_{\text{сольв, LiF}} = \Delta g_{Li^+} + \Delta g_{F^-} = -500,0 - 756,1 = -1256,5 \text{ кДж/моль}.$$

Энтальпию гидратации каждого иона можно вычислить по уравнению Борна — Бьеррума:

$$\Delta h_i = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} - \frac{T}{\epsilon^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right).$$

В справочнике находим, что температурный коэффициент диэлектрической проницаемости равен $-0,356 + \text{K}^{-1}$.

Осуществляем вычисления для общего аниона солей:

$$\Delta h_{\text{F}^-} = -\frac{6,02 \cdot 10^{23} (1,60 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 3,14 \cdot 0,89 \cdot 10^{-11} \cdot 0,136 \cdot 10^{-9}} \left(1 - \frac{1}{78,3} - \frac{298}{(78,3)^2} (-0,031) \right) = -501,1 \text{ кДж/моль}.$$

Для катиона в соли LiF энтальпия гидратации равна:

$$\Delta h_{\text{Li}^+} = -\frac{6,02 \cdot 10^{23} (1,6 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 3,14 \cdot 0,89 \cdot 10^{-11} \cdot 0,090 \cdot 10^{-9}} \left(1 - \frac{1}{78,3} - \frac{298}{(78,3)^2} (-0,031) \right) = -757,3 \text{ кДж/моль}.$$

Энтальпию гидратации соли вычислим по правилу аддитивности:

$$\Delta h_{\text{сольв, LiF}} = \Delta h_{\text{Li}^+} + \Delta h_{\text{F}^-} = -757,3 - 501,1 = -1258,4 \text{ кДж/моль}.$$

Энтропию гидратации фторидных солей найдем по общему термодинамическому соотношению, например, для LiF:

$$\Delta s_{\text{сольв, LiF}} = \frac{\Delta h_{\text{сольв, LiF}} - \Delta g_{\text{сольв, LiF}}}{T}.$$

Результаты всех вычислений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметр	F ⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
$-\Delta g$, кДж/моль	500,4	756,1	586,7	447,7	409,9	400,0
$-\Delta h$, кДж/моль	501,1	757,3	587,6	448,4	410,6	376,6

Вычисленные характеристики гидратации солей при 298 К указаны в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика	LiF	NaF	KF	RbF	CsF
Мольная энтальпия гидратации соли Δh , кДж/моль	-1278	-1106	-965	-926	-892
Мольная энергия Гиббса гидратации соли Δg , кДж/моль	-1257	-1087	-948	-910	-876
Мольная энтропия гидратации соли Δs , Дж/(моль · К)	-73,9	-63,9	-55,8	-53,5	-51,5

Анализ полученных данных позволяет заключить, что при увеличении радиуса иона от лития к цезию наблюдается уменьшение отрицательного значения энтальпии гидратации. Для сравнения данных, рассчитанных по теоретическим уравнениям, с данными, полученными экспериментально, приведем табл. 3 [5].

Таблица 3

Термодинамические характеристики процесса сольватации в водных растворах

Электролит	Мольная энтальпия сольватации $\Delta h_{\text{сольв}}$, кДж/моль	Мольная энергия Гиббса сольватации $\Delta g_{\text{сольв}}$, кДж/моль	Мольная энтропия сольватации $\Delta s_{\text{сольв}}$, Дж/(моль · К)
LiF	–1025	–925	–336
NaF	–911	–825	–289
KF	–827	–752	–252
RbF	–806	–730	–255
CsF	–782	–698	–282

Сравнение вычисленных и экспериментально полученных данных показывает, что теоретические данные отличаются от экспериментальных. Скорее всего, это объясняется несовершенством существующих в настоящее время расчетных уравнений, при выводе которых использовалось много допущений.

Анализируя данные табл. 2 и 3, можно сделать вывод о том, что ионы рассмотренных фторидных солей оказывают ориентирующее действие на молекулы растворителя. Отрицательность всех значений энтропий гидратации говорит об упорядоченности структуры растворителя.

Ответ к упражнению 2.1

Используем для рассуждений предельный закон теории Дебая — Хюккеля, а это значит, что верхний предел ионной силы раствора будет равен 0,01 моль/л. Ионная сила может задаваться различными электролитами, главное, чтобы вычисленная для этих электролитов величина ионной силы была бы меньше указанного предела. Конечно, для определения влияния природы растворителя во всей серии мысленных опытов электролит будет один и тот же, например, хлористый калий. Концентрация раствора тоже будет одинаковой, например, 0,005 моль/л.

Предельный закон теории Дебая — Хюккеля имеет вид:

$$\lg \gamma_{\pm} = -h |z_+ z_-| \sqrt{I}.$$

Из всех величин, расположенных в правой части этого уравнения, от природы растворителя зависит только коэффициент h . Действительно, в формулу для его расчета входит диэлектрическая проницаемость, которая является характеристикой растворителя.

$$h = \frac{e_0^2}{2,3k_B T \cdot 8\pi\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{2 \cdot 10^3 N_A e_0^2}{\epsilon_0 \epsilon k_B T} \right)^{1/2} = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}}.$$

Анализируя расположение диэлектрической постоянной в расчетной формуле, можно заключить, что с увеличением величины диэлектрической проницаемости коэффициент h будет уменьшаться, а это приведет к росту коэффициента активности. Проверим данный вывод расчетами.

Найдем в справочной литературе значения диэлектрических проницаемостей ϵ нескольких растворителей, вычислим значения коэффициента h , а затем, используя полученные значения, рассчитаем, чему равен средний ионный коэффициент активности хлористого калия в 0,005 моль/л растворах с различными растворителями. Все справочные и вычисленные данные приведены в таблице.

Растворитель	ϵ	$h, (K^3 \cdot \text{кг/моль})^{0,5}$	$\lg \gamma_{\pm}$	γ_{\pm}
Бензол	2,3	101,706	-7,192	$6,42 \cdot 10^{-8}$
Уксусная кислота	7,1	18,752	-1,326	0,047
Ацетон	21,5	3,559	-0,252	0,559
Метанол	33,7	1,813	-0,128	0,775
Глицерин	56,2	0,842	-0,060	0,870
Вода	78,3	0,512	-0,036	0,920
Формамид	109	0,312	-0,022	0,951
N-Метилацетамид	187	0,139	-0,010	0,977

Ответ к упражнению 2.2

Судя по концентрациям раствора электролита, для вычисления средних ионных коэффициентов активности нужно использовать и предельный закон теории Дебая — Хюккеля (Д — X):

$$\lg \gamma_{\pm} = -h |z_+ z_-| \sqrt{I},$$

и уравнение второго приближения теории:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{h |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}}.$$

Рассмотрим зависимости при первой указанной в задании концентрации. Из предельного закона теории Д — Х видно, что от температуры из всех величин, расположенных в правой части этого уравнения, будет зависеть только коэффициент h . В формулу для его расчета входит температура.

$$h = \frac{e_0^2}{2,3k_B T \cdot 8\pi\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{2 \cdot 10^3 N_A e_0^2}{\epsilon_0\epsilon k_B T} \right)^{1/2} = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}}.$$

Но диэлектрическая проницаемость, которая входит в эту формулу, тоже зависит от температуры. Далее в табл. 1 приведены данные о значениях диэлектрической проницаемости воды при разных температурах, а также значения коэффициента h и вычисленные по предельному закону теории Д — Х значения средних ионных коэффициентов активности.

Таблица 1

T, K	273	293	298	323	353
ϵ	87,8	80,1	78,3	69,7	60,8
$h, (K^3 \cdot \text{кг/моль})^{0,5}$	0,492	0,508	0,512	0,540	0,580
$\lg \gamma_{\pm}$	-0,027	-0,028	-0,028	-0,030	-0,032
γ_{\pm}	0,9397	0,9376	0,9376	0,9332	0,9289

Анализируя данные табл. 1, можно сделать вывод о том, что с увеличением температуры диэлектрическая проницаемость будет уменьшаться. Поэтому без расчетов трудно сказать, как будет меняться средний ионный коэффициент активности при изменении температуры.

Проводим расчеты.

Ионная сила раствора CaCl_2 концентрации 0,001 моль/л равна:

$$I = \frac{1}{2} \sum c z_i^2 = 0,5(2^2 \cdot 0,001 + 1^2 \cdot 2 \cdot 0,001) = 0,003 \text{ моль/л.}$$

Проведенные расчеты (табл. 1) показали, что повышение температуры влияет на величину среднего ионного коэффициента активности — он уменьшается.

Рассмотрим влияние температуры на величину среднего ионного коэффициента активности в растворе хлорида кальция концентрации 0,02 моль/л. Ионная сила раствора в этом случае равна:

$$I = 0,5(2^2 \cdot 0,02 + 1^2 \cdot 2 \cdot 0,02) = 0,06 \text{ моль/л.}$$

Значения средних ионных коэффициентов активности можно определить по уравнению второго приближения теории Д — Х:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{h|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}}.$$

Известно, что эффективный диаметр молекулы CaCl_2 в водных растворах равен 0,52 нм. Для вычислений нужно дополнительно определить значения коэффициента B при разных температурах по формуле

$$B = \frac{5,029 \cdot 10^{11}}{(\epsilon T)^{1/2}}.$$

Каждый из параметров h и B зависит от температуры, но один из них расположен в уравнении второго приближения в числителе, а второй — в знаменателе в правой части, поэтому до вычислений трудно предположить, как температура будет влиять на средний ионный коэффициент активности.

Вычислим значения коэффициентов h и B , а также значение среднего ионного коэффициента активности, например, при температуре 273 К.

$$h = \frac{1,825 \cdot 10^6}{(87,8 \cdot 273)^{3/2}} = 0,492 (\text{K}^3 \cdot \text{кг/моль})^{0,5},$$

$$B = \frac{5,029 \cdot 10^{11}}{(87,8 \cdot 273)^{1/2}} = 3,25 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-0,5} \text{ кг}^{0,5} \cdot \text{K}^{0,5},$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{0,492 \cdot |2 \cdot 1| \sqrt{0,06}}{1 + 0,52 \cdot 10^{-9} \cdot 3,25 \cdot 10^9 \sqrt{0,06}} = -0,1705; \quad \gamma_{\pm} = 0,675.$$

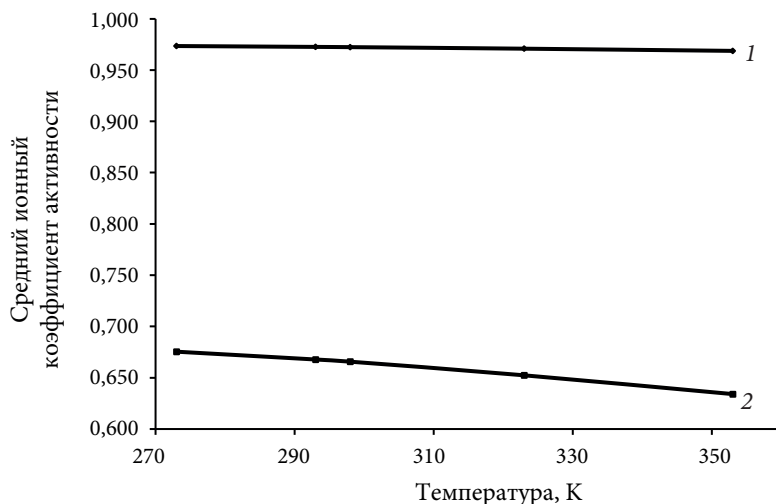
Результаты остальных вычислений приведены в табл. 2

Таблица 2

$T, \text{ K}$	273	293	298	323	353
ϵ	87,8	80,1	78,3	69,7	60,8
$h, (\text{K}^3 \cdot \text{кг/моль})^{0,5}$	0,492	0,508	0,512	0,540	0,580
$B, \text{ м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-0,5} \text{ кг}^{0,5} \cdot \text{K}^{0,5}$	$3,25 \cdot 10^9$	$3,28 \cdot 10^9$	$3,29 \cdot 10^9$	$3,35 \cdot 10^9$	$3,43 \cdot 10^9$
$\lg \gamma_{\pm}$	-0,171	-0,176	-0,177	-0,185	-0,198
γ_{\pm}	0,675	0,668	0,666	0,653	0,634

По результатам анализа данных, приведенных в табл. 2, можно заключить, что с увеличением температуры средний ионный коэффициент активности уменьшается. Графическое изображение зависимостей коэффициента активности от температуры приведено на рисунке.

Судя по расположению линий на рисунке, можно сделать вывод о небольшом влиянии температуры на коэффициенты активности ионов, причем это влияние более существенно для концентрированных растворов.



Зависимость среднего ионного коэффициента активности хлорида кальция от температуры в растворах: 1 — 0,001 моль/л; 2 — 0,02 моль/л

Ответ к упражнению 2.3

Вначале при выводе своей теории Дебай и Хюккель не принимали во внимание размер ионов и считали их точечными зарядами. Может быть, поэтому в некоторых концентрационных интервалах их предельное уравнение не соответствовало действительности. При попытке создать более точное уравнение они ввели новую константу, которую можно рассчитать теоретически, и новый параметр a , который нужно было эмпирически определять. Этот параметр иногда называют эффективным диаметром молекулы в растворе. Предвидеть и рассчитать теоретически этот параметр невозможно, его нужно экспериментально определять. На рисунке приведены возможные варианты окружения ионов молекулами растворителя и показано, что в каждом случае является параметром a .

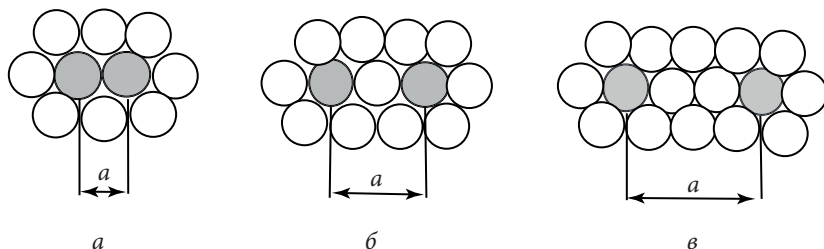


Иллюстрация понятия «эффективный диаметр иона»:

a — ионы не разделены молекулами растворителя; b — ионы разделены одной молекулой растворителя; c — ионы разделены двумя молекулами растворителя

Раз мы не ограничены в выборе электролита, имеет смысл выбрать простой симметричный электролит, например KCl. В справочной литературе имеются сведения о значениях средних ионных коэффициентов активности хлористого калия в растворах разных концентраций.

Ионная сила раствора хлорида калия будет равна его концентрации:

$$I = c.$$

Уравнение второго приближения теории Дебая — Хюккеля имеет вид:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{h|z_+z_-|\sqrt{c}}{1 + aB\sqrt{c}}.$$

Надо преобразовать это уравнение таким образом, чтобы оно было линейным, и параметр a входил в коэффициенты линейного уравнения. Это можно сделать, если представить его так:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{h|z_+z_-|\sqrt{c}}{1 + aB\sqrt{c}}; \quad -\frac{h|z_+z_-|\sqrt{c}}{\lg \gamma_{\pm}} = 1 + aB\sqrt{c}.$$

Обозначим всю левую часть уравнения как A , т. е. $A = -\frac{h|z_+z_-|\sqrt{c}}{\lg \gamma_{\pm}}.$

Тогда уравнение второго приближения теории Дебая — Хюккеля можно записать как

$$A = 1 + aB\sqrt{c}.$$

Мы располагаем всеми данными для расчета A при разных концентрациях. Если вычислить A при разных концентрациях раствора и изобразить зависимость A от квадратного корня концентрации, то получим прямую линию, угловой коэффициент которой позволит в дальнейшем найти величину параметра a , поскольку он равен aB .

Удобно справочные данные и результаты всех расчетов привести в одной таблице, а затем построить графическую зависимость A от \sqrt{c} (см. рисунок).

c , моль/л	0,001	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
γ_{\pm}^c	0,965	0,927	0,902	0,869	0,816	0,77	0,718
\sqrt{c} , (моль/л) ^{0,5}	0,032	0,071	0,100	0,141	0,224	0,316	0,447
$\lg \gamma_{\pm}^c$	-0,015	-0,033	-0,045	-0,061	-0,088	-0,114	-0,144
$-0,512\sqrt{c}/\lg \gamma_{\pm}^c$	1,05	1,10	1,14	1,19	1,30	1,43	1,59

Угловой коэффициент прямолинейной зависимости согласно уравнению линии тренда, приведенному на координатной плоскости, равен $1,312 (\text{моль/л})^{-0,5} \text{л}^{0,5}$. Величина



Зависимость параметра A от корня квадратного из концентрации

коэффициента B при 298 К равна: $B = 3,29 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1} \cdot \text{моль}^{-0,5} \text{ л}^{0,5} \cdot \text{К}^{0,5}$, откуда параметр a равен: $a = 1,312 / 3,29 \cdot 10^9 = 0,398 \text{ нм}$.

Ответ к упражнению 2.4

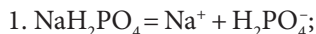
Сравним значения водородного показателя pH, наблюдаемые в водных растворах равной концентрации двух солей: однозамещенного ортофосфата натрия NaH_2PO_4 и двузамещенного ортофосфата натрия Na_2HPO_4 .

Обе эти соли относятся к так называемым амфотерным электролитам, т.е. они могут выступать в разных случаях и как кислота и как основание.

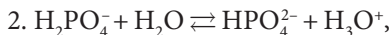
Рассмотрим вначале раствор однозамещенного ортофосфата натрия.

Возможные реакции в водном растворе:

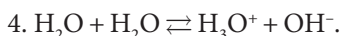
— диссоциация соли:



— протолитическое взаимодействие аниона с водой:



— реакция автопротолиза воды:



На значение водородного показателя будет влиять то, какая именно реакция — 2 или 3 будет преобладать в растворе. Можно приближенно оценить это, вычислив константы равновесия этих реакций.

Реакция 2 является реакцией ионизации фосфорной кислоты по второй ступени:

$$K_{a,2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][c]} = 6,31 \cdot 10^{-8},$$

а реакция 3 относится к реакциям гидролиза, ее константа равновесия будет равна:

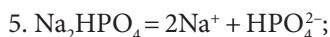
$$K_{h,3} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4] [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_w^c}{K_{a,1}^c} = 1,33 \cdot 10^{-12}.$$

Разница в значениях констант равновесия в четыре порядка позволяет предположить, что преимущественно анион H_2PO_4^- будет дальше участвовать в ионизации, следовательно, как вытекает из уравнения реакции, среда в растворе будет кислой и водородный показатель будет меньше 7.

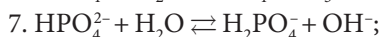
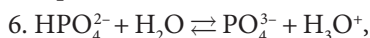
Рассмотрим теперь раствор двузамещенного ортофосфата натрия.

Возможные реакции в водном растворе:

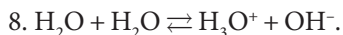
— диссоциация соли:



— протолитическое взаимодействие аниона с водой:



— реакция автопротолиза воды:



Тут на значение водородного показателя будет влиять то, какая преимущественно реакция — 6 или 7 протекает. Снова приближенно оценим это, вычислив константы равновесия этих реакций.

Константа ионизации фосфорной кислоты по третьей ступени (реакция 6) равна:

$$K_{a,3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 1,26 \cdot 10^{-12}.$$

Константа равновесия реакции 7, которая относится к реакциям гидролиза, будет равна:

$$K_{h,2} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] [\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_w^c}{K_{a,2}^c} = 1,58 \cdot 10^{-7}.$$

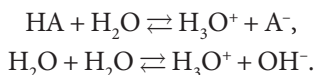
Такая разница в значениях констант равновесия позволяет предположить, что преимущественно анион HPO_4^{2-} будет дальше участвовать в гидролизе, следовательно, как вытекает из уравнения реакции, среда в растворе будет щелочной и водородный показатель будет больше 7.

Ответ к упражнению 2.5

Построим для уксусной кислоты, которую обозначим HA , обе диаграммы — и распределительную и концентрационно-логарифмическую.

Общее для этих диаграмм заключается в том, что нужно располагать данными о значениях долевых концентраций каждой ионной формы при разных pH .

Реакции, протекающие в водном растворе уксусной кислоты:



Долевые концентрации ионной и нейтральной форм кислоты вычисляются по формулам

$$\alpha_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a^c + [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{и} \quad \alpha_{\text{A}^-} = \frac{K_a^c}{K_a^c + [\text{H}_3\text{O}^+]}.$$

Распределительная диаграмма уксусной кислоты приведена на рис. 1. На ней изображены графические зависимости долевых концентраций аниона и нейтральной молекулы от величины pH .

Чтобы построить концентрационно-логарифмическую диаграмму, нужно вычислить концентрации всех форм, в которых уксусная кислота присутствует в водном растворе при разных pH . Это можно сделать по уравнениям, выражающим зависимость долевой концентрации каждой формы кислоты от начальной концентрации вещества, а именно по уравнениям $[\text{HA}] = \alpha_{\text{HA}} c_{\text{HA},0}$ и $[\text{A}^-] = \alpha_{\text{A}^-} c_{\text{HA},0}$. Очевидно, что при разных начальных концентрациях кислоты количество анионов и нейтральных молекул будет разным. Возьмем для примера начальную концентрацию кислоты $c_{\text{HA},0}$, равную 0,01 моль/л. Полученные значения концентраций переведем в логарифмический масштаб и изобразим зависимость полученных величин от pH . На эту же координатную плоскость нанесем линии зависимости логарифмов концентрации ионов гидроксония и гидроксила и получим концентрационно-логарифмическую диаграмму уксусной кислоты для ее начальной концентрации 0,01 моль/л (рис. 2).

Такие диаграммы зависят от условий опыта, и для каждой новой концентрации кислоты положение некоторых линий будет смещаться, т. е. для работы нужно иметь не одну диаграмму, а целую серию диаграмм. В этом смысле концентрацион-

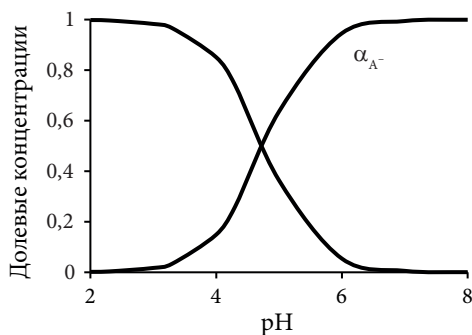


Рис. 1. Распределительная диаграмма уксусной кислоты

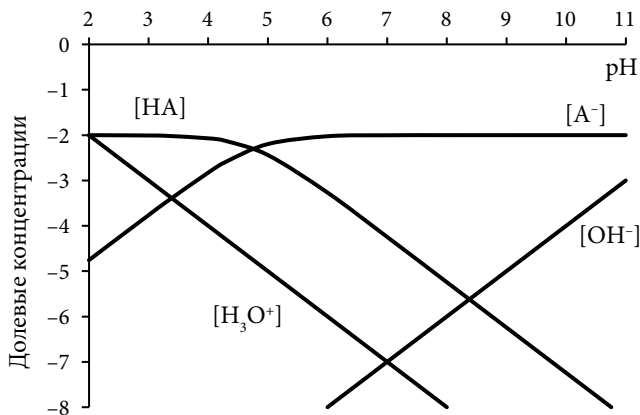


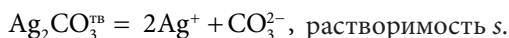
Рис. 2. Концентрационно-логарифмическая диаграмма уксусной кислоты при ее концентрации 0,01 моль/л

но-логарифмические диаграммы менее удобны, чем распределительные. Кроме того, если имеется многоосновная кислота или в системе возможно комплексообразование, то вид концентрационно-логарифмической диаграммы сильно усложняется.

Ответ к упражнению 2.6

Процесс растворимости малорастворимого соединения определяется произведением растворимости. Но если малорастворимое соединение содержит, например, анион слабой кислоты (как это и наблюдается в случае карбоната серебра), то этот анион будет участвовать также и в равновесии другого типа: равновесии между формами этой слабой кислоты. При этом концентрация аниона, которая вычисляется из произведения растворимости малорастворимого соединения, реально будет другой. Рассмотрим два случая расчета растворимости карбоната серебра: без учета гидролиза аниона CO_3^{2-} и с учетом гидролиза этого аниона. И в том и в другом случае вкладом реакции автопротолиза воды будем пренебрегать.

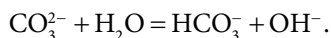
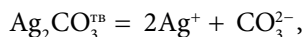
В первом случае реакция, характеризующая равновесие между карбонатом серебра и водой, будет следующей:



Произведение растворимости можно записать как $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = 4s^3$.

Растворимость будет равна: $s = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}}{4}}$.

Во втором случае протекают следующие реакции:



Учесть то, что анион CO_3^{2-} будет гидролизываться, можно с помощью константы гидролиза. Но для того чтобы, не проводя расчетов, понять, как влияет величина pH на растворимость, удобнее использовать понятие долевой концентрации иона CO_3^{2-} :

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{c_0} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{s_r}.$$

Отсюда балансовые уравнения для ионов, входящих в выражение произведения растворимости, будут следующими:

$$[\text{Ag}^+] = 2s_r; \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} s_r.$$

Теперь выражение произведения растворимости имеет вид:

$$\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = 4s_r^3 \alpha_{\text{CO}_3^{2-}}.$$

Анализируя полученное выражение, можно отметить, что растворимость при учете гидролиза будет больше, чем без его учета:

$$s_r = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}}{4\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}}}.$$

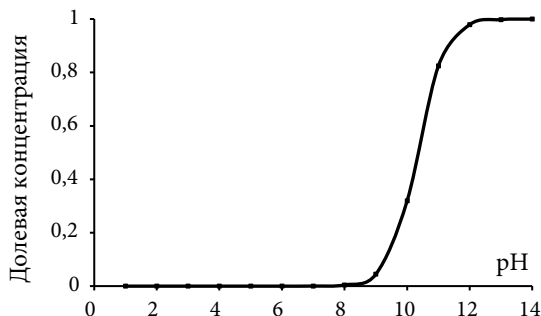
Кроме того, раз долевая концентрация карбонат-иона будет зависеть от величины pH раствора, то и на растворимость малорастворимого карбоната серебра величина pH тоже будет влиять.

Не останавливаясь подробно на этом вопросе, приведем формулу, по которой вычисляются долевые концентрации карбонатных ионов при разной концентрации ионов гидроксония:

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_{a,1}K_{a,2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{a,1}[\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a,1}K_{a,2}}.$$

Графическая зависимость долевой концентрации карбонатных ионов от величины pH приведена на рисунке.

Получается, что растворимость карбоната серебра будет уменьшаться с ростом pH после значения pH > 8.



Зависимость долевой концентрации карбонатных ионов от величины pH

Ответ к упражнению 2.7

Если малорастворимое соединение содержит и катион слабого основания, и анион слабой кислоты, то растворимость этого соединения, скорее всего, будет довольно сложной функцией от величины pH.

Рассуждая так же, как и в предыдущем ответе (2.6), допустим, что можно проводить расчет с концентрациями веществ, а не с активностями. Ионы двухвалентной меди, образующиеся в результате растворимости малорастворимого соединения, будут существовать в растворе в виде двух форм — свободных ионов Cu^{2+} и однозарядного катиона CuOH^+ :

$$s = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuOH}^+].$$

Константа нестойкости иона CuOH^+ является константой ионизации слабого основания $\text{Cu}(\text{OH})_2$ по второй ступени $K_{b,2}$:

$$K_{b,2} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{CuOH}^+]} = 3,4 \cdot 10^{-7}.$$

Отсюда равновесная концентрация CuOH^+ равна:

$$[\text{CuOH}^+] = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]}{K_{b,2}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]K_w}{K_{b,2}[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Подставив это выражение в уравнение материального баланса, получим

$$s = [\text{Cu}^{2+}] + \frac{[\text{Cu}^{2+}]K_w}{K_{b,2}[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{Cu}^{2+}] \frac{K_w + K_{b,2}[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{b,2}[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Равновесную концентрацию двухвалентной меди можно связать с долевой концентрацией $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$, которая равна:

$$\alpha_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{s} = \frac{K_{b,2}[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_w + K_{b,2}[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Значит, $[\text{Cu}^{2+}] = \alpha_{\text{Cu}^{2+}} s$; $[\text{CO}_3^{2-}] = \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} s$.

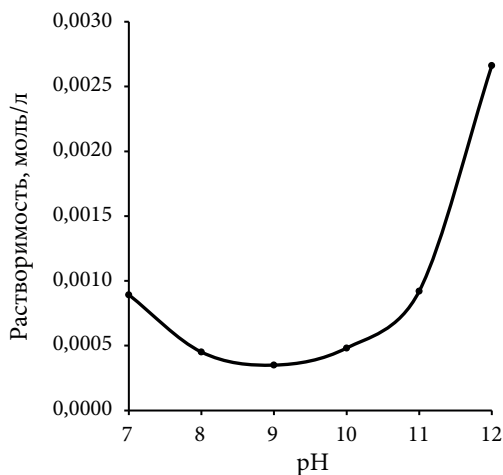
Теперь выражение произведения растворимости имеет вид:

$$\text{ПР}_{\text{CuCO}_3} = s^2 \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} \alpha_{\text{Cu}^{2+}},$$

а растворимость будет равна:

$$s = \sqrt{\frac{\text{ПР}_{\text{CuCO}_3}}{\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} \alpha_{\text{Cu}^{2+}}}}.$$

Обе долевые концентрации зависят от величины рН раствора, но одна из них с увеличением рН будет уменьшаться, а другая увеличиваться. Значит, на кривой зависимости растворимости карбоната меди от рН будет минимум (см. рисунок).

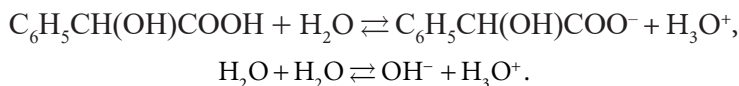


Зависимость растворимости углекислой меди от величины рН

Ответ к упражнению 2.8

Миндальная кислота широко применяется в косметологии и медицине и точное знание ее характеристик в водных растворах является актуальным.

Миндальная кислота относится к слабым кислотам, она диссоциирует частично. Реакции, протекающие в водном растворе кислоты, можно описать уравнениями:



Термодинамическая константа ионизации миндальной кислоты K^a связана с эффективной (концентрационной) константой ионизации K^c формулой

$$K^a = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-}}{c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}}} \cdot \frac{\gamma_+^c \gamma_-^c}{\gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}}} = K^c (\gamma_{\pm}^c)^2.$$

При выводе этого выражения для упрощения записи опустили размерность концентраций и учли, что для нейтральной молекулы $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ коэффициент активности будет равен единице.

Объяснение того факта, что концентрационная константа ионизации зависит от концентрации электролита, кроется в зависимости среднего ионного коэффициента активности от концентрации. Но именно эта зависимость и позволит определить величину термодинамической константы диссоциации. Переведем выражение связи констант в логарифмическую форму:

$$\lg K^a = \lg K^c + 2 \lg \gamma_{\pm}.$$

Хотя некоторые величины ионной силы раствора превышают значения, при которых можно использовать предельный закон теории Дебая — Хюккеля, все же для однотипного подхода используем именно предельный закон этой теории, согласно которому $\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| h \sqrt{I}$.

$$\text{Теперь имеем } \lg K^a = \lg K^c - 2h \sqrt{I}.$$

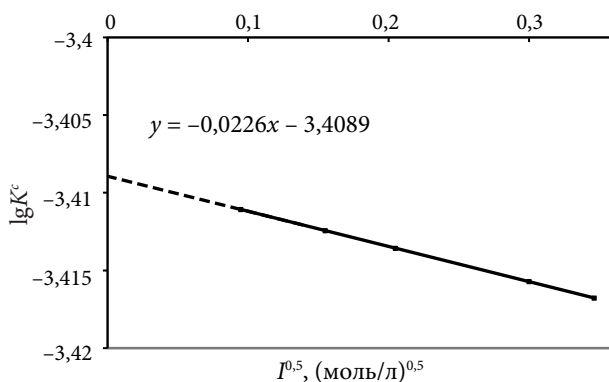
Преобразуем последнее уравнение, выразив в явном виде зависимость десятичного логарифма концентрационной константы ионизации от корня квадратного от ионной силы раствора:

$$\lg K^c = \lg K^a + 2h \sqrt{I}.$$

Судя по виду уравнения, зависимость $\lg K^c = f(\sqrt{I})$ будет линейной. При графическом построении экспериментальные точки в координатах $\lg K^c - \sqrt{I}$ должны расположиться вдоль прямой линии, а точка пересечения этой линии оси ординат укажет величину термодинамической константы диссоциации.

Формируем таблицу с экспериментальными данными и результатами вычислений и изображаем зависимость $\lg K^c = f(\sqrt{I})$ на рисунке.

Параметр	Значение				
I , моль/л	0,009	0,024	0,042	0,09	0,12
$K^c \cdot 10^4$	3,881	3,869	3,859	3,84	3,83
\sqrt{I} , (моль/л) ^{0,5}	0,09	0,15	0,20	0,30	0,35
$\lg K^c$	-3,4111	-3,4124	-3,4136	-3,4157	-3,4168



Зависимость $\lg K^c$ от корня квадратного ионной силы раствора

Для более точного вычисления рисунок был построен на компьютере и на координатной плоскости приведено уравнение линии тренда получаемой зависимости, из которого легко определить точку, в которой продолжение линии зависимости пересекает ось ординат.

Получаем, что $\lg K^a = -3,4089$. Откуда $K^a = 3,9 \cdot 10^{-4}$.

Ответ к упражнению 3.1

Для того чтобы понять, почему правило Вальдена — Писаржевского справедливо не для всех типов электролитов, нужно рассмотреть более подробно природу сил, действующих на ион в растворе электролита. Из всех возможных сил, действующих на ион, выберем две, наиболее существенные по сравнению с другими: электрическую силу и силу внутреннего трения. Ион в электрическом поле под действием градиента электрического потенциала движется с постоянной скоростью в результате равенства этих сил. Электрическая сила — это произведение заряда иона на заряд электрона и напряженность электрического поля:

$$F_{эл} = |z_i| e_0 E.$$

Для вычисления силы внутреннего трения используем формулу Стокса, которую он вывел для определения перемещения твердого шарика в сплошной вязкой среде:

$$F_{\text{тр}} = 6\pi\eta^{\circ}r_iw_i.$$

где w_i — скорость движения иона; η° — вязкость чистого растворителя; r_i — радиус иона.

При таком подходе необходимы следующие допущения:

- мы пренебрегаем размерами молекул растворителя;
- пренебрегаем силами взаимодействия между ионами;
- вязкость раствора принимаем равной вязкости растворителя.

Приравняем силы, действующие на ион:

$$|z_i|e_0E = 6\pi\eta^{\circ}r_iw_i.$$

Скорость движения иона связана с абсолютной подвижностью иона:

$$u_i = \frac{w_i}{E} = \frac{w_i l}{\Delta\varphi},$$

а она, в свою очередь, связана с ионной подвижностью $\lambda_i = u_i F (F = N_A e_0)$.

После преобразования получаем зависимость электрической проводимости от вязкости и природы ионов:

$$\lambda_i^{\circ} = \frac{|z_i|e_0F}{6\pi\eta^{\circ}r_i} = \frac{|z_i|e_0^2N_A}{6\pi\eta^{\circ}r_i},$$

Радиус, определенный из этой формулы, называется стоксовым радиусом.

Из полученного выражения следует, что:

- ионная электрическая проводимость обратно пропорциональна радиусу иона;
- чем выше температура, тем меньше вязкость и, следовательно, тем больше электрическая проводимость;
- влияние природы растворителя также связано с вязкостью: в растворителе с меньшей вязкостью будет больше электрическая проводимость.

Из этого же соотношения легко выводится правило Вальдена — Писаржевского, которое было получено экспериментально:

$$\lambda_i^{\circ}\eta^{\circ} = \frac{|z_i|e_0F}{6\pi r_i} = \frac{|z_i|e_0^2N_A}{6\pi r_i},$$

т.е. $\lambda_i^{\circ}\eta^{\circ} = \text{const.}$

Почему правило справедливо не для всех типов электролитов? Объяснение этому кроется в самой формуле, в знаменателе которой стоит стоксовский радиус иона, т.е. эффективный радиус, наблюдающийся именно в растворе электролита. Такой радиус любого иона в растворе электролита будет больше, чем его радиус в кристаллической

решетке. Чем больше заряд иона (т. е. чем сильнее электрическое поле иона), тем в большей степени диполи растворителя притягиваются к иону и тем больше получается эффективный радиус иона. Но явление сольватации ионов (гидратации — в случае водных растворов) очень сложное и зависит от многих факторов. Например, возьмем при одной и той же температуре два водных раствора с одинаковой концентрацией электролитов. В одном будет соль LiCl , в другом NaCl . Растворы будут отличаться природой катионов. Оба катиона имеют единичный заряд. Но ион лития более сольватирован вследствие того, что удельный заряд его (т. е. отношение заряда иона к его массе) будет больше, чем у иона натрия, так как масса иона лития меньше. Радиус иона лития согласно справочным данным равен 0,237 нм, а радиус иона натрия равен 0,183 нм. Этот факт объясняется тем, что катионы лития и натрия в растворах своих электролитов гидратированы.

Если не учитывать гидратацию, то, понимая, что, например, ион лития имеет гораздо меньший радиус, чем ион натрия (при одинаковом заряде), можно было бы ожидать, что подвижность лития будет больше, чем подвижность натрия. Однако в действительности предельная подвижность лития равна $0,00386 \text{ См}/(\text{м}^2 \cdot \text{моль})$, а предельная подвижность иона натрия равна $0,00501 \text{ См}/(\text{м}^2 \cdot \text{моль})$.

Именно из-за сольватации ионов правило Вальдена — Писаржевского соблюдается не всегда. Оно справедливо там, где нет ион-дипольного взаимодействия, т. е. сольватная оболочка или не образуется или имеет очень маленький размер.

Ответ к упражнению 3.2

Предельная эквивалентная электропроводность любого раствора — это электропроводность бесконечно разбавленного раствора. Мы имеем данные о значениях электропроводности при разных концентрациях:

$c, \text{ моль}/\text{м}^3$	50	100	160	240	300	400	500	600
$\kappa, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	0,620	1,120	1,600	2,150	2,500	3,000	3,350	3,600

Если по этим экспериментальным данным построить графическую зависимость $\lambda = f(c)$, то предельная электропроводность должна находиться на пересечении этой зависимости с осью ординат.

Как известно, эквивалентная электропроводность раствора связана с удельной электропроводностью соотношением

$$\lambda = \frac{\kappa}{c_{\text{эв}}},$$

где $c_{\text{эв}}$ — эквивалентная концентрация электролита, которая в случае электролита с однозарядными ионами совпадает с начальной концентрацией.

Графическое изображение зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации $\lambda = f(c)$ (рис. 1) не является прямой линией, поэтому продолжить зависимость до пересечения с осью ординат и получить величину предельной электропроводности хлорида аммония затруднительно.

Линейная зависимость наблюдается между электропроводностью и корнем квадратным из концентрации, эту зависимость получил экспериментально Онзангер, и уравнение, которое носит его имя, выглядит так:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{c_0}.$$

Графическое изображение полученной зависимости приведено на рис. 2.

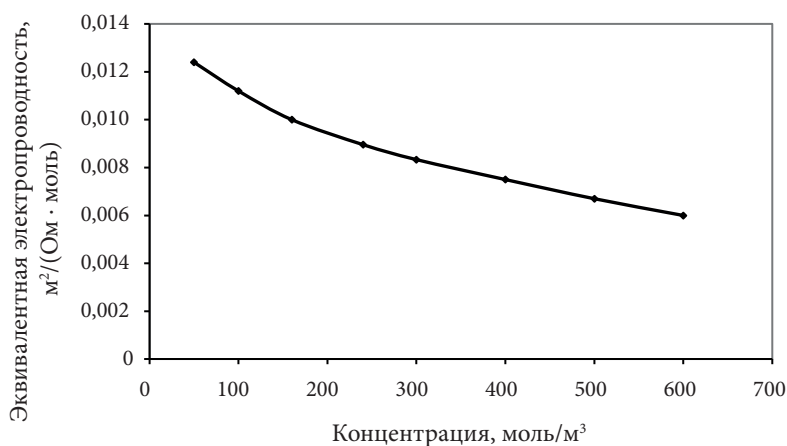


Рис. 1. Зависимость эквивалентной электропроводности раствора NH_4Cl от концентрации

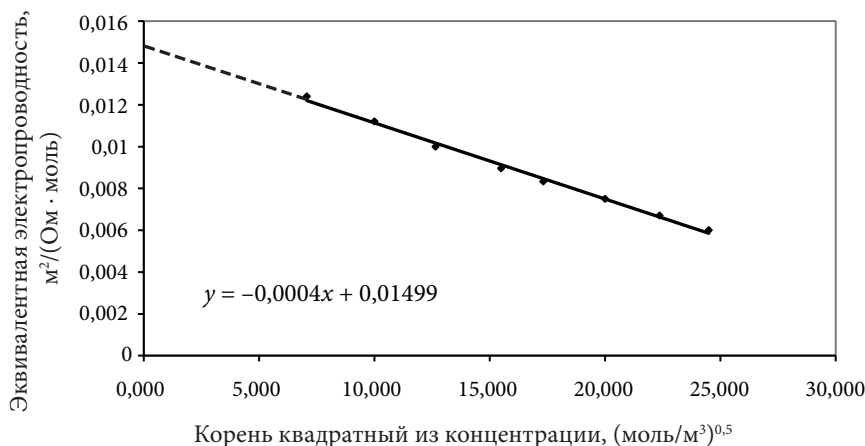


Рис. 2. Зависимость эквивалентной электропроводности раствора хлористого аммония от квадратного корня из концентрации

Экспериментальные точки хорошо укладываются вдоль прямой линии. Для определения величины предельной эквивалентной электропроводности нужно экстраполировать линейную графическую зависимость до пересечения с осью ординат. Это можно сделать вручную (штриховая линия на рис. 2). При обработке данных на компьютере можно построить линейную линию тренда к зависимости и, выведя уравнение линии тренда на координатную плоскость (рис. 2), сразу получить значение предельной эквивалентной электропроводности. Анализируя уравнение линии тренда, приведенное на рис. 2, можно сделать вывод, что предельная эквивалентная электропроводность раствора NH_4Cl равна $0,01499 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

Ответ к упражнению 4.1

Как было сказано ранее, вычисление диффузионного потенциала является довольно сложной задачей и обычно стараются этого избежать. Но в некоторых частных случаях разработанные теоретические уравнения дают хорошее совпадение с экспериментом. Поэтому в рамках поставленного задания будем рассматривать влияние размера катиона хлоридных солей щелочных металлов, используя уравнения Гендерсона и уравнение Льюиса — Сержента.

Первое из названных уравнений (уравнение Гендерсона) позволяет вычислить диффузионный скачок потенциала между растворами одного и того же электролита разной концентрации:

$$\varphi_{L_1|L_2} = \Delta\varphi_{\text{диф}} = \frac{\lambda_-^\circ - \lambda_+^\circ}{\lambda_-^\circ + \lambda_+^\circ} \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2},$$

где $\lambda_+^\circ, \lambda_-^\circ$ — предельные молярные подвижности ионов, составляющих электролит; a_1, a_2 — активности в растворах разной концентрации ($a_1 > a_2$).

Используя это уравнение, вычислим диффузионный потенциал для растворов LiCl , NaCl , KCl . Примем, что во всех опытах активности растворов составляли $0,08 \text{ моль/л}$ и $0,001 \text{ моль/л}$.

В результате расчетов получены следующие значения диффузионных потенциалов:

Электролит	LiCl	NaCl	KCl
Диффузионный потенциал, мВ	36,9	23,4	2,1

С увеличением размера катиона от лития до калия диффузионный потенциал уменьшается.

Второе из уравнений (уравнение Льюиса — Сержента) касается случая, когда контактируют разные растворы электролитов одинаковой концентрации, причем один ион у этих электролитов одинаковый в обоих растворах, а второй ион различается.

$$\varphi_{I_1|I_2} = \Delta\varphi_{\text{диф}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{\lambda_2^\circ}{\lambda_1^\circ},$$

где $\lambda_1^\circ, \lambda_2^\circ$ — подвижность неодинаковых ионов ($\lambda_1^\circ < \lambda_2^\circ$).

Представим, что мы определяем диффузионный потенциал на границе растворов RbCl и LiCl; RbCl и NaCl; RbCl и KCl.

После вычислений получили следующие данные:

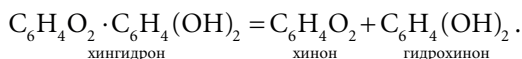
Электролит, контактирующий с RbCl	LiCl	NaCl	KCl
Диффузионный потенциал, мВ	18,0	11,3	1,5

И в этом случае выполняется полученная ранее закономерность: чем больше размер иона, тем меньше получается диффузионный потенциал.

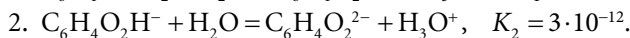
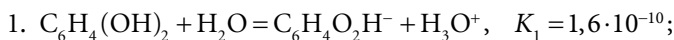
Ответ к упражнению 4.2

Хингидронный электрод обозначается $\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \mid \text{Pt}$.

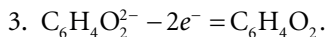
Известно, что хингидрон — это эквимолекулярное соединение хинона и гидрохинона. В этом соединении отношение числа молей хинона к числу молей гидрохинона равно 1 : 1. Это малорастворимое соединение, нужно совсем немного добавить его в водный раствор, чтобы получить насыщенный раствор. Хингидронный электрод получается, если в водный раствор, насыщенный хингидроном, опустить платиновую проволоку. В водном растворе хингидрон распадается на хинон и гидрохинон по реакции



Считается, что гидрохинон — это слабая двухосновная кислота. Уравнения равновесий в водном растворе этой кислоты можно представить как следующие реакции:



Образующийся двухзарядный анион $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^{2-}$ переходит в хинон при окислении:



Суммарное уравнение по реакциям 1–3 можно выразить следующим образом: $2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}_3\text{O}^+.$

Хинон — окисленная форма, гидрохинон — восстановленная. Потенциал хингидронного электрода равен:

$$\varepsilon_{\text{хг}} = \varepsilon_{\text{хг}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{х}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{a_{\text{гх}} [a]^2}.$$

При 298 К стандартный электродный потенциал хингидронного электрода равен 0,699 В.

Расчет долевых концентраций всех форм, в которых может присутствовать в водном растворе гидрохинон, показывает, что в кислых, нейтральных и слабощелочных средах гидрохинон диссоциирует ничтожно мало. Так, на распределительной диаграмме гидрохинона (рис. 1) видно, что до pH = 8 в растворе не наблюдается каких-либо ионных форм гидрохинона, там присутствуют только нейтральные частицы $C_6H_4(OH)_2$. Поэтому активности хинона и гидрохинона можно считать равными друг другу, и тогда выражение электродного потенциала приобретает следующий вид:

$$\varepsilon_{\text{хг}} = \varepsilon_{\text{хг}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_3O^+}^2}{[a]}.$$

Получается, что в указанном диапазоне pH потенциал хингидронного электрода линейно зависит от концентрации ионов гидроксония, т. е. от pH раствора. Если измерения проводить при 298 К, то получим

$$\varepsilon_{\text{хг}} = \varepsilon_{\text{хг}}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{a_{H_3O^+}}{[a]} = \varepsilon_{\text{хг}}^{\circ} - 0,059 \text{ pH}.$$

В щелочных средах линейная зависимость электродного потенциала хингидронного электрода от величины pH будет нарушаться. Запишем уравнение материального баланса для гидрохинона:

$$a_{\text{гх,о}} = a_{C_6H_4(OH)_2} + a_{C_6H_4O_2H^-} + a_{C_6H_4O_2^{2-}}.$$

Долевая концентрация недиссоциированного гидрохинона ($\alpha_{C_6H_4(OH)_2}$) находится по формуле

$$\alpha_{C_6H_4(OH)_2} = \frac{a_{C_6H_4(OH)_2}}{a_{\text{гх,о}}} = \frac{a_{H_3O^+}^2}{a_{H_3O^+}^2 + K_1 a_{H_3O^+} + K_1 K_2}.$$

Значит, активность недиссоциированного гидрохинона будет равна:

$$a_{C_6H_4(OH)_2} = a_{\text{гх,о}} \alpha_{C_6H_4(OH)_2} = \frac{a_{\text{гх,о}} a_{H_3O^+}^2}{a_{H_3O^+}^2 + K_1 a_{H_3O^+} + K_1 K_2}.$$

Подставив это выражение в уравнение для электродного потенциала хингидронного электрода, получим

$$\varepsilon_{\text{хг}} = \varepsilon_{\text{хг}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{гх,о}} [a]^2}{a_{\text{х}} (a_{H_3O^+}^2 + K_1 a_{H_3O^+} + K_1 K_2)}.$$

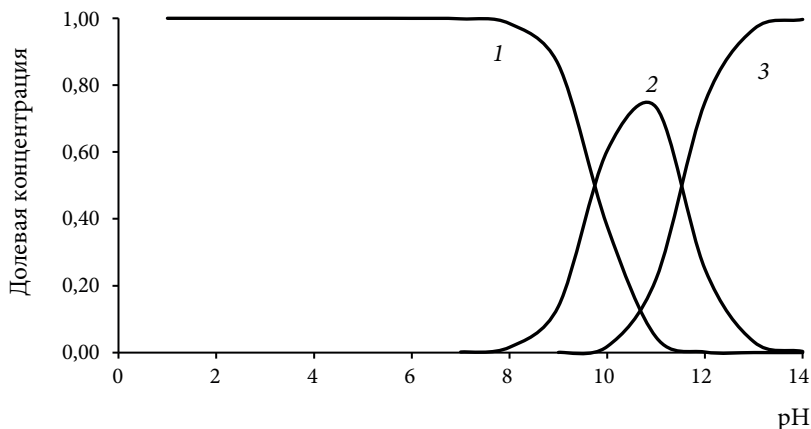


Рис. 1. Распределительная диаграмма гидрохинона:

1 — долевая концентрация $C_6H_4(OH)_2$;
 2 — долевая концентрация $C_6H_4O_2H^-$; 3 — долевая концентрация $C_6H_4O_2^{2-}$

Теперь нужно сравнить между собой вклады слагаемых в скобке знаменателя в общую сумму, стоящую в скобках. До значения $pH = 8$ получается, что

$$a_{H_3O^+}^2 \gg K_1 a_{H_3O^+} \text{ и } a_{H_3O^+}^2 \gg K_1 K_2.$$

Поэтому произведениями $K_1 a_{H_3O^+}$ и $K_1 K_2$ по сравнению с величиной $a_{H_3O^+}^2$ можно пренебречь. Получаем уравнение

$$\varepsilon_{\text{хг}} = \varepsilon_{\text{хг}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{гх},0} [a]^2}{a_{\text{х}} a_{H_3O^+}^2},$$

которое свидетельствует о том, что хингидронный электрод можно использовать как индикаторный при определении pH .

Но при $pH > 8$ значениями $K_1 a_{H_3O^+}$ и $K_1 K_2$ в сумме знаменателя пренебрегать нельзя, поэтому нарушается линейность между электродным потенциалом и величиной pH .

В сильно щелочной области наблюдается неравенство

$$K_1 K_2 \gg (a_{H_3O^+}^2 + K_1 a_{H_3O^+}),$$

происходит полная диссоциация гидрохинона, и электродный потенциал становится независимым от pH :

$$\varepsilon_{\text{хг}} = \varepsilon_{\text{хг}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln K_1 K_2.$$

Если изобразить графически зависимость потенциала хингидронного электрода от величины рН, то получится кривая, приведенная на рис. 2.

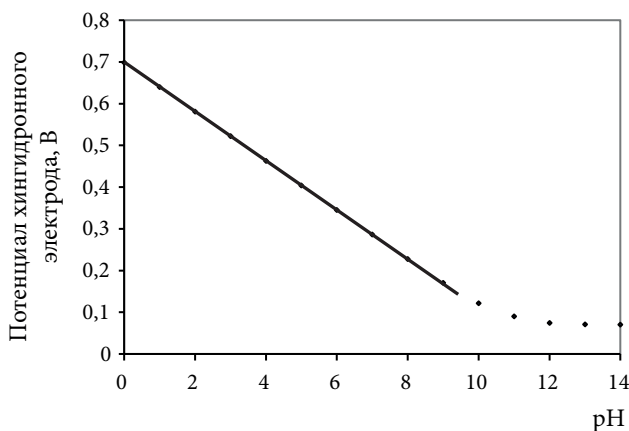
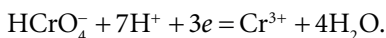


Рис. 2. Зависимость потенциала хингидронного электрода от величины рН

Совершенно очевидно, что линейная зависимость потенциала хингидронного электрода от рН строго наблюдается до рН = 8. Далее следует переходный период, когда линейность нарушается. После рН = 12 потенциал не зависит от величины водородного показателя.

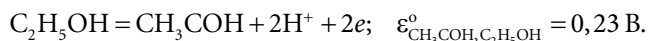
Ответ к упражнению 4.3

Имеет смысл начать с рассмотрения реакций, которые тут могут протекать. Сначала найдем верхний предел рН. Анион HCrO_4^- должен окислить этанол, значит, сам он будет восстанавливаться по реакции



Стандартный электродный потенциал $\varepsilon_{\text{HCrO}_4^-, \text{Cr}^{3+}}^0 = 1,3 \text{ В}$.

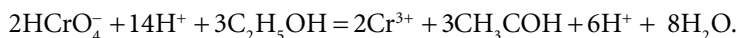
Этиловый спирт окисляется до ацетальдегида по реакции



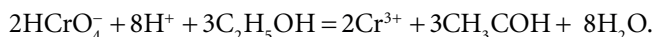
Составим мысленно такой гальванический элемент, в котором бы протекала реакция окисления этанола анионом HCrO_4^- . Согласно правилам, это будет химический гальванический элемент с переносом:



На правом электроде этого гальванического элемента должно происходить восстановление, на левом — окисление. Запишем уравнение итоговой реакции, протекающей в этом гальваническом элементе.



Или после преобразований:



Электродвижущая сила этого гальванического элемента будет положительной, и согласно уравнению Нернста она равна:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{Cr}^{3+}}^2 a_{\text{CH}_3\text{COH}}^3 a_{\text{H}_2\text{O}}^8}{a_{\text{HCrO}_4^-}^2 a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^3 a_{\text{H}^+}^8}.$$

Учтем, что отношение активностей окисленной и соответствующей восстановленной форм равно единице, а также то, что активность воды выражается в шкале мольных долей и она в разбавленных растворах равна единице. Далее получим

$$E = 1,3 - 0,23 + \frac{0,059}{6} \lg a_{\text{H}^+}^8,$$

$$E = 1,07 + 0,0787 \lg a_{\text{H}^+} = 1,07 - 0,0787 \text{ pH}.$$

Мы составили гипотетический гальванический элемент таким образом, чтобы в нем протекала именно реакция окисления этанола, следовательно, ЭДС этого гальванического элемента положительна:

$$1,07 - 0,0787 \text{ pH} > 0.$$

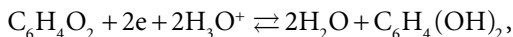
Решение неравенства дает значение $\text{pH} < 13,6$.

Аналогично будем определять нижний предел области pH. Тут, наоборот, анион HCrO_4^- не может окислить гидрохинон до хинона, следовательно, он получается при окислении трехвалентного хрома, а хинон будет восстанавливаться до гидрохинона. Запишем реакцию в этом случае:



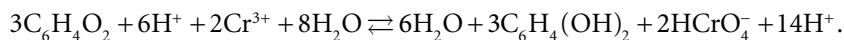
стандартный электродный потенциал $\varepsilon_{\text{HCrO}_4^-, \text{Cr}^{3+}}^\circ = 1,3 \text{ В}$.

Восстановление хинона до гидрохинона протекает по реакции

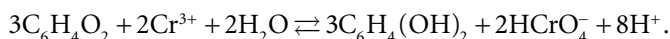


стандартный электродный потенциал $\varepsilon_{\text{х,гх}}^\circ = 0,699 \text{ В}$.

Итоговая реакция, которая самопроизвольно протекает в гипотетическом гальваническом элементе:



После преобразования получим



Уравнение Нернста для вычисления ЭДС данного гальванического элемента имеет вид:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{HCrO}_4^-}^2 a_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2}^3 a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2 a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2}^3 a_{\text{H}_2\text{O}}^2}.$$

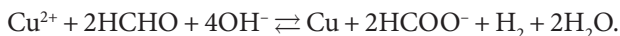
После преобразования и подстановки численных значений стандартных электродных потенциалов оно переходит в уравнение

$$E = 0,699 - 1,3 - \frac{0,059}{6} \lg a_{\text{H}^+}^8 > 0,$$

$$-0,601 + 0,0787 \text{ pH} > 0, \quad \text{pH} > 7,64.$$

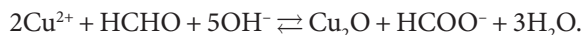
Ответ к упражнению 4.4

Химическое осаждение меди широко используется в промышленности при производстве печатных плат. Существуют разные растворы химического меднения, отличающиеся по составу. Чаще всего химическое осаждение меди производят в щелочных растворах с восстановителем формальдегидом. Считается, что реакция протекает согласно стехиометрическому уравнению



В этом уравнении не показаны лиганды, которые связывают ионы двухвалентной меди в устойчивые в щелочной среде комплексы, и добавки, улучшающие качество осаждаемого покрытия и стабильность раствора. Оптимальные условия протекания процесса обычно подбираются такими, чтобы металлическая медь осаждалась только на подготовленную подложку. Тогда раствор называется стабильным. Если же мелко-дисперсная медь появляется в растворе, то это приводит к выходу раствора из строя, так как в процессе шламообразования неконтролируемо расходуются реагенты и загрязняются подложки.

Металлическая медь в объеме раствора может появляться за счет протекания реакции диспропорционирования одновалентной меди. А одновалентная медь возникает из-за частичного восстановления двухвалентной меди и образования закиси меди по реакции



Наличие частиц закиси меди является одной из причин разложения раствора химического меднения, так как вследствие реакции диспропорционирования в растворе получают ионы двухвалентной меди и частички металлической меди, которые катализируют процесс меднения именно в растворе.

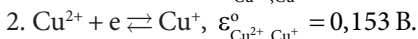
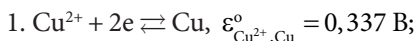
Реакция диспропорционирования соответствует уравнению



Рассмотрим, возможна ли эта реакция, вычислив значение мольной энергии Гиббса реакции. Расчет будем проводить, используя формулу

$$\Delta_r g^\circ = -zF\varepsilon^\circ$$

и значения стандартных электродных потенциалов двух реакций:



Уравнение реакции диспропорционирования можно получить следующей линейной комбинацией: из уравнения (1) вычесть удвоенное уравнение (2). Следовательно, стандартная мольная энергия Гиббса реакции диспропорционирования равна:

$$\Delta_r g_{\text{диспр}}^\circ = \Delta_r g_{(1)}^\circ - 2\Delta_r g_{(2)}^\circ,$$

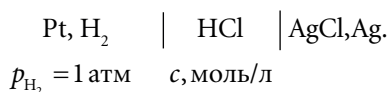
$$\Delta_r g_{\text{диспр}}^\circ = -2F\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^\circ - 2\left(-F\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+}^\circ\right) = -2 \cdot 96\,500(0,337 - 0,153) = -35\,512 \text{ Дж/моль}.$$

Можно сделать вывод, что реакция диспропорционирования может иметь место в растворе химического меднения. Методы борьбы с процессом появления металлической меди в объеме раствора заключаются в том, чтобы либо «отравить» поверхность частиц металлической меди каким-либо ядом и остановить процесс распада раствора, либо запассивировать эту поверхность каким-либо окислителем. Часто можно чисто механически отфильтровывать раствор от этих мелких частичек, тем самым предотвращая его распад.

Ответ к упражнению 5.1

Практически все справочные данные по значениям электродных потенциалов приведены при температуре 298 К. Именно при этой температуре обычно вычисляют стандартную ЭДС гальванических элементов. Рассмотрим случай, когда нужно определить стандартную ЭДС гальванического элемента, например, при 350 К. Для этого необходимо провести эксперимент и измерить ЭДС при температуре 350 К, но в растворах различных концентраций, при условии, что раствор должен быть достаточно разбавленным, чтобы не было необходимости учитывать средние ионные коэффициенты активности.

Пусть это будет следующий гальванический элемент:

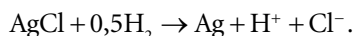


ЭДС измерялась при 350 К в серии опытов с различными значениями концентрации соляной кислоты (c_{HCl} , моль/л).

c_{HCl} , моль/л	0,001	0,1	0,05	0,10
E , В	0,586	0,465	0,383	0,348

Реакции на электродах будут следующими: реакция восстановления на правом электроде: $\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$, реакция окисления — на левом: $0,5\text{H}_2 = \text{H}^+ + e$.

Итоговая токообразующая реакция:



Величина электродвижущей силы гальванического элемента может быть найдена по уравнению Нернста:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-} a_{\text{H}^+} [p]^{0,5}}{[c]^2 \sqrt{p_{\text{H}_2}}} = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Cl}^-} c_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}^c \gamma_{\text{H}^+}^c}{[c]^2} = \\ &= E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \frac{c_{\text{HCl}}}{[c]^2} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm, \text{HCl}}^c. \end{aligned}$$

Если записать это уравнение по-другому, сгруппировав известные величины слева, то получим возможность методом экстраполяции определить величину стандартной ЭДС при температуре 350 К.

$$E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{c_{\text{HCl}}}{[c]^2} = E^\circ - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm, \text{HCl}}^c.$$

Не случайно условием корректного проведения опыта было то, что раствор электролита должен быть разбавленным. В этом случае можно воспользоваться самым простым предельным уравнением теории Дебая — Хюккеля и получить вместо последнего уравнения следующее:

$$E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{c_{\text{HCl}}}{[c]^2} = E^{\circ} + \frac{2RT}{F} h\sqrt{I}.$$

Значит, нужно по опытным данным построить зависимость левой части последнего уравнения от квадратного корня ионной силы раствора. Если ионная сила стремится к нулю, то $E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{c_{\text{HCl}}}{[c]^2} = E^{\circ}$, т.е. при помощи экстраполяции зависимости

на нулевое значение квадратного корня ионной силы раствора можно найти E° . Сведем данные расчетов в таблицу:

$c_{\text{HCl}},$ моль/л	$\sqrt{I}, (\text{моль/л})^{0,5}$	$E, \text{В}$	$E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{c_{\text{HCl}}}{[c]^2}, \text{В}$
0,001	0,0316	0,586	0,213
0,01	0,1	0,465	0,216
0,05	0,223	0,383	0,221
0,10	0,316	0,348	0,224

По данным таблицы строим графическую зависимость левой части расчетного уравнения от корня квадратного от ионной силы (см. рисунок).

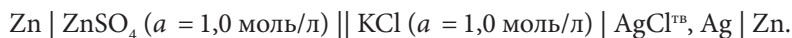
Величину стандартной ЭДС находят экстраполяцией зависимости на нулевое значение корня квадратного из ионной силы раствора. Причем экстраполяцию нужно проводить по ходу движения зависимости. Получаем, что $E^{\circ} = 0,2115 \text{ В}$.



Графическая зависимость для определения стандартной ЭДС

Ответ к упражнению 5.2

Рассмотрим гальванический элемент



Это химический правильно разомкнутый гальванический элемент с переносом, составленный из цинкового и хлоридсеребряного электродов.

Электродные реакции, протекающие в этом гальваническом элементе, имеют вид:

- реакция восстановления: $2\text{AgCl} + 2e \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{Cl}^-$;
- реакция окисления: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$.
- токообразующая реакция: $2\text{AgCl} + \text{Zn} = 2\text{Cl}^- + 2\text{Ag} + \text{Zn}^{2+}$.

Известно, что термодинамические характеристики токообразующей реакции можно вычислить по данным измерений электродвижущей силы этого гальванического элемента. Так, стандартную мольную энергию Гиббса реакции можно найти по формуле

$$\Delta_r g^\circ = -zFE^\circ,$$

где E° — стандартная ЭДС гальванического элемента.

Стандартную мольную энтропию протекающей в гальваническом элементе реакции можно рассчитать по температурному коэффициенту ЭДС:

$$\Delta_r s = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p.$$

Стандартную мольную энтальпию реакции можно найти по выражению

$$\Delta_r h^\circ = \Delta_r g^\circ + T \Delta_r s^\circ.$$

Стандартную электродвижущую силу гальванического элемента обычно вычисляют как разность стандартных потенциалов правого и левого электродов, и в нашем примере она равна:

$$E^\circ = \varepsilon_+^\circ - \varepsilon_-^\circ = 0,222 - (-0,763) = 0,985 \text{ В}.$$

В упражнении было задано найти температурный коэффициент ЭДС, не проводя эксперимента, т. е. расчетным путем. Для этого нужно вычислить стандартную мольную энтропию реакции, используя справочные термодинамические данные и формулу

$$\Delta_r s_{298} = \sum \nu_k \Delta s_{298}^\circ.$$

Вещество, ион	Δs_{298}° , Дж/(моль · К)
Ag	42,55
AgCl	96,23
$\text{Cl}^-_{(\text{p-p})}$	56,74
Zn	41,63
$\text{Zn}^{2+}_{(\text{p-p})}$	-110,63

$$\Delta_r s_{298} = \sum \nu_k \Delta s_{298}^{\circ} = 2 \cdot 42,55 + 2 \cdot 56,74 + (-110,63) - 41,63 - 2 \cdot 96,23 = -146,14 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Следовательно, температурный коэффициент равен:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r s}{zF} = \frac{-146,14}{2 \cdot 96500} = -7,57 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}.$$

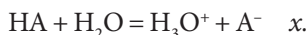
Ответ к упражнению 5.3

Существуют разные методы определения физико-химических констант, таких как константа ионизации слабой кислоты, произведение растворимости малорастворимого вещества и т.д. Некоторые из этих величин можно вычислить, некоторые нужно экспериментально определять, но и в том и в другом случае это основано на теоретическом материале, который был рассмотрен в учебнике. Остановимся на некоторых методах подробнее.

Определение констант ионизации слабых электролитов методом рН-метрии

Это приближенный метод, потому что в нем не учитывается ион-дипольное взаимодействие, не принимается во внимание реакция автопротолиза воды, делаются некоторые допущения. Метод можно использовать при определении констант ионизации слабых одноосновных кислот и слабых однокислотных оснований, если константы ионизации попадают в диапазон $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-6}$ ($[c] = 1$ моль/л). В других случаях метод дает неточные результаты.

Диссоциацию слабой одноосновной кислоты можно описать как



Равновесные концентрации ионов и нейтральной молекулы равны:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = x; \quad [\text{HA}] = c_{\text{HA},0} - x.$$

Константа диссоциации после подстановки в нее балансовых соотношений будет иметь вид:

$$K_a = \frac{x^2}{c_{\text{HA},0} - x}.$$

Делается допущение, что $x \ll c_{\text{H}_\text{A},0}$, и так как $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$, то выражаем все через переменную — концентрацию ионов гидроксония:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_{\text{H}_\text{A},0}}.$$

После логарифмирования этого соотношения получаем линейную зависимость величины pH от логарифма концентрации кислоты:

$$\lg K_a = 2 \lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} - \lg c_{\text{H}_\text{A},0},$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg c_{\text{H}_\text{A},0}.$$

Чтобы найти константу ионизации, нужно получить зависимость $\text{pH} = f(\lg c_{\text{H}_\text{A},0})$, организовав проведение серии опытов, в которых измеряется pH нескольких растворов с разной начальной концентрацией кислоты. Зависимость нужно изобразить графически (рис. 1) и определить величину константы ионизации по величине отрезка, отсекаемого продолжением линии экспериментальной зависимости на ось ординат.

Рассуждая аналогично, можно получить уравнение для определения константы ионизации слабого основания:

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \lg \frac{c_{\text{B},0}}{[c]}.$$

Графическое построение этой зависимости (рис. 2) позволит определить величину константы ионизации слабого основания.

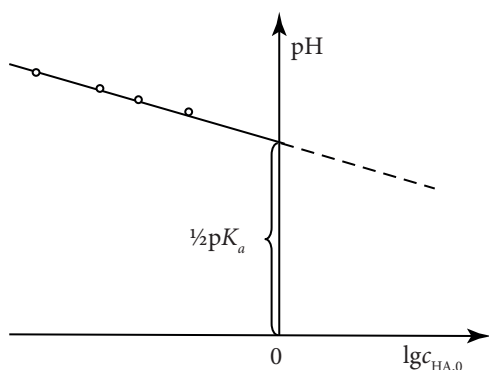


Рис. 1. Зависимость величины pH от логарифма концентрации слабой кислоты

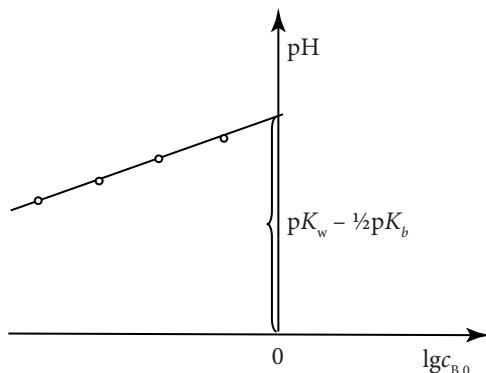
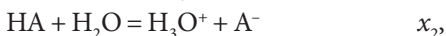
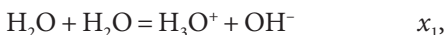


Рис. 2. Зависимость величины pH от логарифма концентрации слабого основания

*Определение константы кислотности методом
потенциометрического титрования*

При потенциометрическом титровании составляют электрохимическую цепь, состоящую из хингидронного и хлорсеребряного электродов, помещенных в раствор исследуемой слабой кислоты, который титруют раствором NaOH. Измерение величины ЭДС этой цепи и расчет pH проводят по ходу титрования.

В системе протекают следующие реакции:



Допускают, что плотность глубины реакции автопротолиза существенно меньше остальных плотностей реакций, $x_1 \ll x_2$ и $x_1 \ll x_3$. Значит, балансовые соотношения будут такими:

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = x_2 - x_3; \quad c_{\text{A}^-} = x_2; \quad c_{\text{HA}} = c_{\text{HA},0} - x_2,$$

а константа кислотности слабой кислоты будет равна:

$$K_a = \frac{(x_2 - x_3)x_2}{(c_{\text{HA},0} - x_2)} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} x_2}{(c_{\text{HA},0} - x_2)}.$$

Далее проводят преобразования формул с учетом следующих допущений:

— раствор разбавлен — значит, средние ионные коэффициенты активности равны единице;

— можно не учитывать разведение;

— количество образующихся при диссоциации ионов гидроксония много меньше, чем концентрация раствора щелочи.

Все это приводит к выражениям

$$\text{pH}_{1/2} = \frac{\varepsilon_{\text{хг}}^0 - \varepsilon_{\text{хс}} - E_{1/2}}{0,059}, \quad \text{p}K_a = \text{pH}_{1/2},$$

где $\varepsilon_{\text{хг}}^0$ — стандартный электродный потенциал хингидронного электрода; $\varepsilon_{\text{хс}}$ — потенциал хлорсеребряного электрода; $E_{1/2}$ — значение ЭДС, определенное по кривой потенциометрического титрования в точке на кривой, которая соответствует ЭДС при половине оттитрованной кислоты.

При принятых допущениях для определения константы ионизации слабой кислоты необходимо:

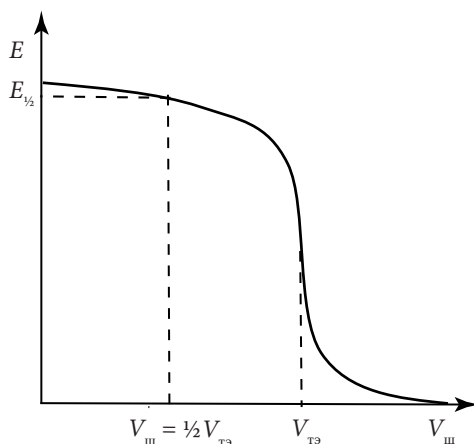


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования слабой кислоты щелочью

- 1) измерить ЭДС исследуемого элемента в ходе титрования кислоты щелочью;
- 2) построить кривую титрования (рис. 1);
- 3) найти на кривой титрования точку эквивалентности (точку перегиба) и значение ЭДС, соответствующее нейтрализации кислоты наполовину ($E_{1/2}$ при $V_{\text{щ}} = \frac{1}{2} V_{\text{тз}}$).

Определение констант ионизации кондуктометрическим методом

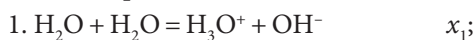
Кондуктометрия — это физико-химический метод анализа, основанный на измерении электропроводности раствора. Известно соотношение между удельной электропроводностью (κ) и концентрацией ионов:

$$\kappa = \sum_i |z_i| c_i \lambda_i,$$

где z_i — заряд иона; c_i — концентрация иона; λ_i — подвижность иона.

Рассмотрим, как можно из данных кондуктометрии определить константу ионизации $K_{\text{осн}}$ слабого основания В.

Запишем реакции в системе:



Составим балансовые уравнения для компонентов этих реакций:

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = c_{\text{H}_2\text{O},0};$$

$$c_{\text{B}} = c_{\text{B},0} - x_2;$$

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = x_1;$$

$$c_{\text{OH}^-} = x_1 + x_2; \quad c_{\text{BH}^+} = x_2.$$

Запишем уравнения ионных равновесий:

$$K_w^c = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{OH}^-}}{[c]^2} = \frac{(x_1 + x_2)x_1}{[c]^2};$$

$$K_{\text{осн}}^c = \frac{c_{\text{BH}^+} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{B}}[c]} = \frac{x_2(x_1 + x_2)}{(c_{\text{B},0} - x_2)[c]}.$$

Анализ проводят в разбавленных растворах, поэтому подвижность ионов можно принять равной их предельным подвижностям:

$$\lambda_i = \lambda_{i\infty}.$$

Удельная электропроводность исследуемой системы равна:

$$\kappa = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + c_{\text{OH}^-} \lambda_{\text{OH}^-} + c_{\text{BH}^+} \lambda_{\text{BH}^+}$$

или после преобразования:

$$\kappa = x_1 (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) + x_2 (\lambda_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{BH}^+}).$$

Решая систему уравнений, можно рассчитать плотности глубин первой и второй реакций, а затем и константу основности. Если известно, что $K_{\text{осн}}^c \gg K_w^c$, то $x_2 \gg x_1$, и система уравнений упрощается:

$$K_{\text{осн}}^c = \frac{x_1^2}{(c_{\text{B},0} - x_2)[c]}.$$

Причем если $x_1 (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) \ll x_2 (\lambda_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{BH}^+})$, то $\kappa = x_2 (\lambda_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{BH}^+})$.

Отсюда легко найти $x_2 = \frac{\kappa}{(\lambda_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{BH}^+})}$.

Еще один вариант нахождения константы диссоциации по данным кондуктометрии основан на уравнении Аррениуса: $\alpha = \lambda_c / \lambda_\infty$, и законе разведения Оствальда:

$$K_a = \frac{c_0 \alpha^2}{(1 - \alpha)}.$$

Объединяя оба уравнения, получим

$$K_a = \frac{c_0 \lambda^2}{\lambda_\infty^2 (1 - \lambda / \lambda_\infty)}.$$

После преобразования это уравнение можно представить как

$$\lambda c = K_a \frac{\lambda_\infty^2}{\lambda} - K_a \lambda_\infty.$$

Если принять, что в нашем линейном уравнении $y = ax + b$ под y понимается λc , а под x — величина, обратная эквивалентной электропроводности, т.е. $1/\lambda$, то по графической зависимости $\lambda c = f(1/\lambda)$ можно определить и константу ионизации слабой кислоты, и величину предельной эквивалентной электропроводности (рис. 2). Угловым коэффициентом прямой равен $K_a \lambda_\infty^2$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $-K_a \lambda_\infty$.

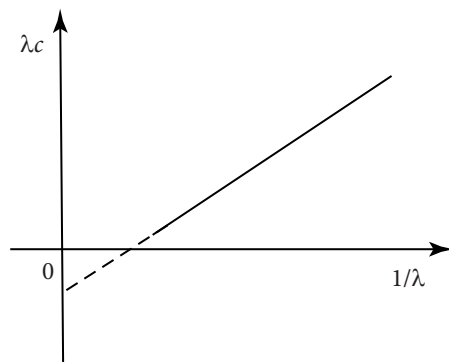
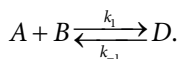


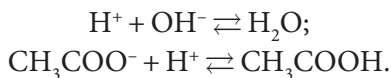
Рис. 2. Определение физико-химических констант с использованием данных об электропроводности растворов слабых соединений

Ответ к упражнению 6.1

Представленная в упражнении реакция относится к обратимым реакциям смешанного порядка и в общем виде для упрощения записи дальнейших рассуждений ее можно представить как



Такие реакции часто встречаются в практике. Это могут быть, например, реакции в водных растворах:



Запишем реакцию и сведения о концентрациях веществ в ходе реакции, как это обычно делается при записи химического равновесия.

Концентрации участников реакции:

	A	B	D
— в момент первого равновесия	\bar{c}_A	\bar{c}_B	\bar{c}_D ;
— сразу после возмущения	$\tilde{c}_A = \bar{c}_A + x_0$	$\tilde{c}_B = \bar{c}_B + x_0$	$\tilde{c}_D = \bar{c}_D - x_0$;
— во время τ после возмущения	$\tilde{c}_A - x$	$\tilde{c}_B - x$	$\tilde{c}_D + x$.

$\tilde{c}_A, \tilde{c}_B, \tilde{c}_D$ — равновесные концентрации исходных веществ A, B и продукта реакции D при новом равновесии, вызванном изменением условий после воздействия на систему.

Скорость возвращения системы в состояние первоначального равновесия:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{d(\tilde{c}_A - x)}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k_1 c_A c_B - k_{-1} c_D,$$

где c_A, c_B, c_D — текущие концентрации в какой-либо момент времени после возмущения.

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 (\tilde{c}_A - x)(\tilde{c}_B - x) - k_{-1} (\tilde{c}_D + x).$$

Учитывая, что $x^2 \ll x$, после раскрытия скобок уравнения получим

$$\frac{dx}{d\tau} = -k_1 \tilde{c}_A \tilde{c}_B - k_1 x (\tilde{c}_A + \tilde{c}_B) + k_{-1} \tilde{c}_D - k_{-1} x.$$

Но в момент равновесия скорости прямой и обратной стадий равны, т. е. $k_1 \tilde{c}_A \tilde{c}_B = k_{-1} \tilde{c}_D$, поэтому получаем следующее дифференциальное кинетическое уравнение:

$$\frac{dx}{d\tau} = -[k_1 (\tilde{c}_A + \tilde{c}_B) + k_{-1}] x.$$

Это простое уравнение первого порядка, потому что выражение в скобке не зависит от времени. Интегрируем его:

$$\frac{dx}{d\tau} = -k'x,$$

где $k' = k_1(\tilde{c}_A + \tilde{c}_B) + k_{-1}$;

$$\ln \frac{x}{x_0} = -k'\tau.$$

Время релаксации равно обратной величине k' , т. е.

$$\tau_{\text{рел}} = \frac{1}{k_1(\tilde{c}_A + \tilde{c}_B) + k_{-1}}.$$

Теперь интегральное кинетическое уравнение имеет вид:

$$\ln \frac{x}{x_0} = -\frac{\tau}{\tau_{\text{рел}}}.$$

Решение обратной задачи кинетики, т. е. определение констант скоростей стадий, в этом случае удобно проводить графически. Взяв обратную величину от времени релаксации, получим линейное уравнение

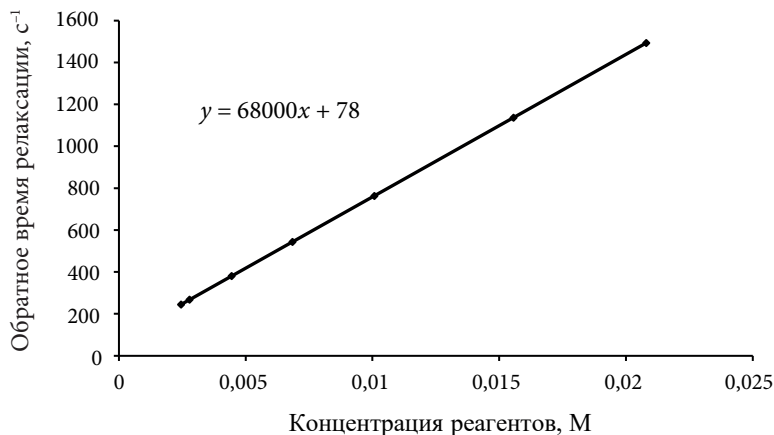
$$\frac{1}{\tau_{\text{рел}}} = k_{-1} + k_1(\tilde{c}_A + \tilde{c}_B).$$

Это означает, что располагая данными о величине суммарной концентрации веществ A и B после возмущения и значением времени релаксации в серии опытов, можно построить графическую зависимость в координатах $1/\tau_{\text{рел}}; (\tilde{c}_A + \tilde{c}_B)$ и по ней определить константы скоростей стадий.

Переводим данные упражнения в требуемый для графического решения формат (см. таблицу) и изображаем зависимость графически (см. рисунок).

$\tau_{\text{рел}}, \text{ мс}$	4,08	3,74	2,63	1,84	1,31	0,88	0,67
$([\text{Ni}(\text{NCS})^+] + [\text{NCS}^-]), \text{ мМ}$	2,45	2,8	4,4	6,8	10,1	15,6	20,8
$(1/\tau_{\text{рел}}), \text{ мс}^{-1}$	245	267	380	543	763	1136	1493

По линии тренда на рисунке определяем угловой коэффициент прямой и отрезок, отсекаемый на оси ординат. Эти величины связаны с константами скоростей стадий, но прежде чем записать значения констант, нужно уточнить размерность получаемых величин.



Зависимость обратного времени релаксации от суммы равновесных концентраций реагентов

Очевидно, что угловой коэффициент имеет размерность

$$\left[\frac{1/\tau_{\text{рел}}}{[A] + [B]} \right] = \left[\frac{1}{\text{с} \cdot \text{М}} \right] = \frac{\text{л}}{\text{с} \cdot \text{моль}}.$$

Следовательно, константа скорости прямой стадии равна: $k_1 = 6,8 \cdot 10^4$ л/с · моль. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует константе скорости обратной стадии, он равен 78 с^{-1} .

Константа равновесия реакции комплексообразования равна отношению констант скоростей прямой и обратной стадий:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{6,8 \cdot 10^4}{78} = 871,8.$$

Ответ к упражнению 7.1

Проанализировав предложенные схемы, можно заключить, что стадиями, определяющими скорость процесса гидролиза, т. е. лимитирующими стадиями, в каждой схеме будут первые реакции. Запишем скорость изменения концентрации эфира:

$$w = -\frac{dc_{\text{эфир}}}{d\tau} = (k_1 c_{\text{ОН}^-} + k_2 c_{\text{Н}^+}) c_{\text{эфир}}.$$

Множитель, стоящий перед текущей концентрацией эфира, можно назвать эффективной константой скорости k :

$$k = k_1 c_{\text{ОН}^-} + k_2 c_{\text{Н}^+}.$$

Учтем величину ионного произведения воды:

$$k = k_1 \frac{K_w}{c_{H^+}} + k_2 c_{H^+}.$$

Анализ полученного соотношения показывает, что эффективная константа скорости будет сложным образом зависеть от концентрации гидроксильных ионов и зависимость константы от величины рН должна проходить через минимум при равенстве нулю первой производной константы скорости по концентрации H^+ , т. е. при $\frac{dk}{dc_{H^+}} = 0$.

Если взять производную, то получим, что концентрация ионов водорода, при которой скорость реакции гидролиза будет наименьшей, находится как

$$(c_{H^+})_{\min} = \sqrt{\frac{k_1 K_w}{k_2}}.$$

Нам неизвестны значения констант скоростей каталитического процесса, но можно найти их отношение, если использовать эмпирически найденное равенство скоростей при $pH = 1$ и $pH = 9$. Очевидно, что при этом соблюдается равенство $k_{(pH=1)} = k_{(pH=9)}$, т. е.

$$\frac{10^{-14}}{10^{-1}} k_1 + 10^{-1} k_2 = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} k_1 + 10^{-9} k_2.$$

Следовательно,

$$\frac{k_2}{k_1} = 10^{-4}.$$

Для того чтобы найти рН для минимальной скорости гидролиза эфира, нужно это соотношение подставить в полученное ранее выражение, определяющее наименьшую концентрацию ионов гидроксония в логарифмической форме:

$$pH_{\min} = 7 + \frac{1}{2} \lg \frac{k_2}{k_1} = 7 + \frac{1}{2} \lg 10^{-4} = 5.$$

В парфюмерии эфиры и хранят при таком значении рН.

Ответ к упражнению 7.2

Проведена серия опытов по каталитическому иодированию ацетона в жидкой среде. В качестве катализаторов использованы кислоты: дихлоруксусная, трихлор-

уксусная, дибромпропионовая, нитроуксусная, хлоруксусная, гликолевая, уксусная и пропионовая.

Кинетическое уравнение реакции иодирования ацетона для случая исследования начальных скоростей реакций можно записать как

$$w = k c_{kt} c_{A,0}^{\beta_A} c_{B,0}^{\beta_B},$$

где c_{kt} — концентрация фермента; $c_{A,0}$ и $c_{B,0}$ — начальные концентрации реагентов; β_A и β_B — частные порядки реакции по реагентам.

Так как будет исследоваться влияние природы кислот-катализаторов, все остальные параметры (концентрации реагентов, температура) будут в опытах поддерживаться постоянными, поэтому уравнение можно записать следующим образом:

$$w = k^{\text{эф}} c_{A,0}^{\beta_A} c_{B,0}^{\beta_B},$$

где $k^{\text{эф}}$ — эффективные константы скорости реакции.

Константы ионизации K_a кислот и полученные экспериментально эффективные константы скорости реакции $k^{\text{эф}}$ приведены в таблице.

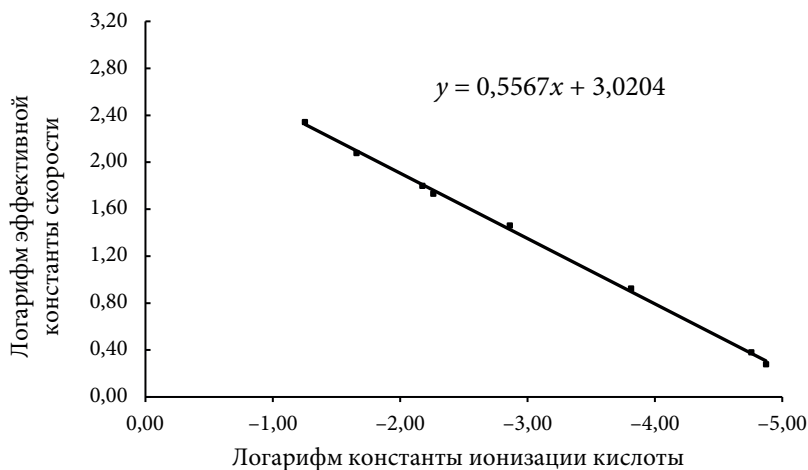
**Константы ионизации кислот-катализаторов
и значения эффективных констант скоростей реакции**

Кислота	Константа диссоциации	Эффективная константа скорости, $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$
Дихлоруксусная	$5,6 \cdot 10^{-2}$	220
Трихлоруксусная	$2,2 \cdot 10^{-2}$	120
Дибромпропионовая	$6,7 \cdot 10^{-3}$	63
Нитроуксусная	$5,5 \cdot 10^{-3}$	54
Хлоруксусная	$1,38 \cdot 10^{-3}$	29
Гликолевая	$1,54 \cdot 10^{-4}$	8,4
Уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$	2,4
Пропионовая	$1,34 \cdot 10^{-5}$	1,9

Корреляционное соотношение Бренстеда имеет вид: $k_{\text{эф}} = \beta K_a^n$, где β и n считаются коэффициентами соотношения. Прологарифмировав корреляционное соотношение Бренстеда, получим

$$\lg k^{\text{эф}} = \lg \beta + n \lg K_a.$$

Это уравнение прямой линии в координатах $\lg k^{\text{эф}}$; $\lg K_a$. Проверка справедливости корреляционного соотношения Бренстеда может быть осуществлена графически (см. рисунок). Если все экспериментальные точки в логарифмическом формате расположатся вдоль прямой линии, значит, соотношение справедливо. Далее по уголко-



Зависимость логарифма эффективной константы скорости от логарифма константы кислотности катализатора

му коэффициенту легко определить величину n , а через отрезок, отсекаемый на оси ординат, — величину β .

Поскольку экспериментальные точки расположились по прямой линии, можно сделать вывод о справедливости соотношения Бренстеда для данной каталитической реакции.

Из анализа уравнения линии тренда, приведенного на координатной плоскости рисунка, следует, что $n = 0,56$, а $\lg \beta = 3,02$, т. е. $\beta = 1047$.

Чтобы оценить примерную величину эффективной константы скорости реакции иодирования ацетона при использовании в качестве кислоты-катализатора фенилуксусной кислоты, можно провести вычисления по формуле корреляционного соотношения Бренстеда с найденными коэффициентами:

$$k_{\text{эф}} = \beta K_a^n,$$

$$k_{\text{эф}} = 1047(4,88 \cdot 10^{-5})^{0,56} = 4,03.$$

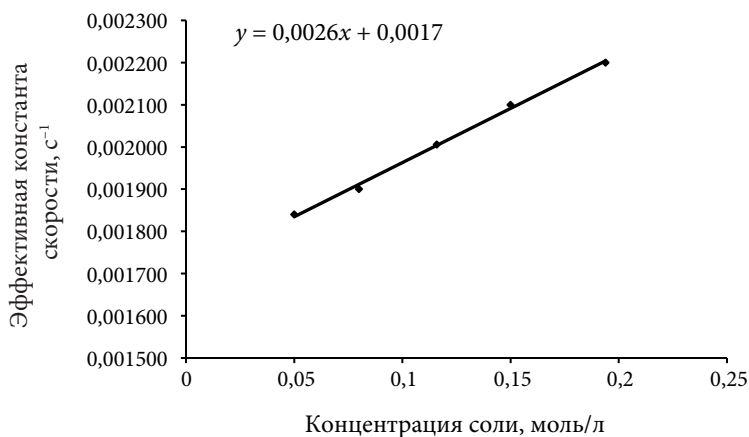
Эту величину можно найти и по графической зависимости, изображенной на рисунке. Логарифм константы ионизации равен:

$$\lg(4,88 \cdot 10^{-5}) = -4,31.$$

Отмечаем на зависимости точку с такой абсциссой, находим затем координату точки и вычисляем значение эффективной константы скорости. Правда, для точности нужно строить рисунок в более подходящем масштабе.

Ответ к упражнению 7.3

Явление, описанное в упражнении, относится к первичному солевому эффекту. Найденная зависимость эффективной константы скорости реакции от концентрации соли является линейной, поэтому параметры зависимости легко найти графически (см. рисунок).



Зависимость эффективной константы скорости от концентрации катализатора

Используя уравнение линии тренда, можно найти параметры этой зависимости:

$$k^{\text{эф}} = 0,0017 + 0,0026c_{\text{NaCl}}.$$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Степановских Е. И., Брусницына Л. А., Алексеева Т. А. Использование графических зависимостей в физической химии : учеб. пособие. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. 130 с.

2. Степановских Е. И., Больщикова Т. П., Урицкая А. А. Расчет ионных равновесий : учеб. пособие. Екатеринбург : УГТУ, 2007. 65 с.

3. Степановских Е. И., Больщикова Т. П., Брусницына Л. А., Алексеева Т. А. Физическая химия. Курсовые работы : учеб. пособие для бакалавриата. М. : Юрайт, 2017. 185 с. (Сер. : Университеты России).

4. Степановских Е. И., Брусницына Л. А., Виноградова Т. В. Ионные системы: решение задач : учеб.-метод. пособие. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. 220 с.

5. Степановских Е. И. Практикум по ионным системам // Уральский федеральный университет. Портал информационно-образовательных ресурсов : сайт. Екатеринбург. Оpubл. 09.02.2018. Режим доступа: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13710> (дата обращения: 11.06.2019).

6. Степановских Е. И. Электроды гальванических элементов // Уральский федеральный университет. Портал информационно-образовательных ресурсов : сайт. Екатеринбург. Оpubл. 19.05.2017. Режим доступа: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13600> (дата обращения: 11.06.2019).

7. Степановских Е. И., Брусницына Л. А. Электрохимическая термодинамика // Уральский федеральный университет. Портал информационно-образовательных ресурсов : сайт. Екатеринбург. Оpubл. 08.11.2016. Режим доступа: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13544> (дата обращения: 11.06.2019).

8. *Степановских Е. И., Брусницына Л. А.* Химические равновесия в ионных системах // Уральский федеральный университет. Портал информационно-образовательных ресурсов : сайт. Екатеринбург. Оpubл. 22.02.2017. Режим доступа: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13588> (дата обращения: 11.06.2019).

9. *Степановских Е. И.* Межчастичные взаимодействия в ионных системах // Уральский федеральный университет. Портал информационно-образовательных ресурсов : сайт. Екатеринбург. Оpubл. 02.03.2017. Режим доступа: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13589> (дата обращения: 11.06.2019).

10. *Байрамов В. М.* Основы электрохимии. М. : Академия, 2005. 240 с.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМЫХ РЕСУРСОВ

Бажин Н. М. Термодинамика для химиков : учеб. пособие для вузов / Н. М. Бажин, В. А. Иванченко, В. Н. Пармон. — Москва : Химия : КолосС, 2004. — 416 с. — ISBN 978-5-8114-3917-1.

Булатов Н. К. Термодинамика необратимых физико-химических процессов / Н. К. Булатов, А. Б. Лундин. — М. : Химия, 1984. — 336 с.

Горшков В. И. Основы физической химии / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. — Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний. 2006. — 407 с. — ISBN 978-5-00101-539-0.

Еремин В. В. Основы физической химии : учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 1. Теория / В. В. Еремин [и др.]. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. — 320 с. — ISBN 978-5-9963-0535-3(41).

Карякин Н. В. Основы химической термодинамики : учеб. пособие для вузов / Н. В. Карякин. — Москва : Академия, 2003. — 464 с. — ISBN 5-7695-1596-1.

Краснов К. С. Физическая химия : учеб. пособие для вузов. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика / ред. К. С. Краснов. — 3-е изд., испр. — Москва : Высшая школа, 2001. — 512 с. — ISBN 5-06-004025-9.

Кудряшева Н. С. Физическая химия : учебник для бакалавров / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. — Москва : Юрайт, 2012. — 340 с. (Серия : Бакалавр. Базовый курс). — ISBN 978-5-9916-1293-7.

Пригожин И. Р. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Р. Пригожин, Д. Кондепуди. — Москва : Мир, 2002. — 461 с. — ISBN 5-03-003538-9.

Пригожин И. Р. Химическая термодинамика / И. Р. Пригожин, Р. Дефей ; пер. с англ. — 2-е изд. — Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. — 533 с. — ISBN 978-5-9963-0201-7.

Равдель А. А. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. — Санкт-Петербург : Иван Федоров, 2003. — 240 с. — ISBN 5-8194-0071-2.

Степановских Е. И. Электроды гальванических элементов: ЭОР УрФУ № 13600 / Е. И. Степановских. — Текст : электронный // Уральский федеральный университет. Портал информационно-образовательных ресурсов : сайт. — Екатеринбург. — Оpubл. 19.05.2017. — Режим доступа: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13600> (дата обращения : 11.06.2019).

Степановских Е. И. Межчастичные взаимодействия в ионных системах: ЭОР № 13589 / Е. И. Степановских. — Текст : электронный // Уральский федеральный университет. Портал информационно-образовательных ресурсов : сайт. — Екатеринбург. — Оpubл. 02.03.2017. — Режим доступа: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13589> (дата обращения: 11.06.2019).

Степановских Е. И. Химические равновесия в ионных системах: ЭОР УрФУ № 13588 / Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына. — Текст : электронный // Уральский федеральный университет. Портал информационно-образовательных ресурсов : сайт. — Екатеринбург. — Оpubл. 22.02.2017. — Режим доступа: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13588> (дата обращения: 11.06.2019).

Степановских Е. И. Химическая термодинамика в вопросах и ответах : учеб. пособие / Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева. — Екатеринбург : ООО «УИПЦ», 2014. — 204 с. — ISBN 978-5-4430-0061-9.

Степановских Е. И. Электрохимическая термодинамика : ЭОР УрФУ № 13544 / Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына. — Текст : электронный // Уральский федеральный университет. Портал информационно-образовательных ресурсов : сайт. — Екатеринбург. — Оpubл. 08.11.2016. — Режим доступа: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13544> (дата обращения: 11.06.2019).

Степановских Е. И. Использование графических зависимостей в физической химии : учеб. пособие / Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына, Т. А. Алексеева. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 130 с. — ISBN 978-5-7996-2053-0.

Степановских Е. И. Расчет ионных равновесий : учеб. пособие / Е. И. Степановских, Т. П. Больщикова, А. А. Урицкая. — Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2007. — 65 с. — ISBN 978-5-321-01120-1.

Степановских Е. И. Физическая химия. Курсовые работы : учеб. пособие для бакалавриата / Е. И. Степановских, Т. П. Больщикова, Л. А. Брусницына, Т. А. Алексеева. — Москва : Юрайт, 2017. — 185 с. (Серия : Университеты России). — ISBN 978-5-534-05674-7; 987-5-7996-1235-5.

Степановских Е. И. Ионные системы: решение задач : учеб.-метод. пособие / Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына, Т. В. Виноградова. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. — 220 с. — ISBN 978-5-7996-2316-6.

Степановских Е. И. Практикум по ионным системам: ЭОР УрФУ № 13710 / Е. И. Степановских. — Текст : электронный // Уральский федеральный университет. Портал информационно-образовательных ресурсов : сайт. — Екатеринбург. — Оpubл. 09.02.2018. — Режим доступа: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13710> (дата обращения: 11.06.2019).

Стромберг А. Г. Физическая химия : учебник для хим. специальностей вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко ; [под ред. А. Г. Стромберга]. — Москва : Высшая школа, 2006. — 527 с. — ISBN 978-5-06-006161-1.

Эткинс П. Физическая химия. В 3 ч. Ч. 1. Равновесная термодинамика / П. Эткинс, Дж. Де Паула ; пер. с англ. И. А. Успенской, В. А. Иванова. — Москва : Мир, 2007. — 494 с. — ISBN 5-03-003786-1.

Учебное издание

Серия «Учебник УрФУ»

Степановских Елена Ивановна
Виноградова Татьяна Владимировна
Брусницына Людмила Александровна

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ИОННЫХ СИСТЕМ

Учебник

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *Н. В. Чапаева*
Корректор *Н. В. Чапаева*
Компьютерная верстка *В. К. Матвеев*

Подписано в печать 03.03.2020 г. Формат 70 × 100 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 17,41.
Уч.-изд. л. 12,5. Тираж 100 экз. Заказ 6.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

